ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 15 JUILLET 1936.

PRÉSIDENCE DE M. JEAN PERRIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** s'exprime en ces termes :

J'ai le vif regret d'annoncer à l'Académie le décès de notre Confrère **Frédéric Wallerant**, survenu samedi dernier après une longue et pénible maladie qui, depuis beaucoup de mois, le retenait loin de nous.

Né le 25 juillet 1858 à Trith-Saint-Léger près de Valenciennes, il avait enseigné tout d'abord au lycée de Marseille, à sa sortie de l'École Normale avec le titre d'agrégé. Puis il devint successivement professeur de Géologie et de Minéralogie à l'Université de Rennes, maître de conférences de Géologie à l'École Normale et enfin professeur de Minéralogie à la Sorbonne, en 1903. C'est là que vint le trouver la retraite. En 1907 il était entré à l'Académie, dans la Section de Minéralogie.

Si l'on met à part sa Thèse de doctorat ès sciences naturelles, consacrée à la géologie des Maures, l'œuvre scientifique de Wallerant est remarquablement homogène, consacrée exclusivement à l'étude de grandes questions de Cristallographie physique, elle peut être divisée en deux parties qui ont évolué avec le temps. L'une, récompensée en 1900 par l'attribution du prix Houllevigue, est surtout théorique et s'appuie sur des observations personnelles, l'autre est essentiellement expérimentale, tout en étant orientée par les mêmes préoccupations théoriques.

Ses conceptions cristallographiques sont empruntées à une idée géométrique de Schœnflies. Pour Bravais tout cristal est constitué par des molécules simples orientées parallèlement et disposées sur les nœuds d'un réseau de parallélépipèdes A ces molécules simples, Wallerant substitue

un édifice plus compliqué, sa *particule complexe* possédant une symétrie propre qui n'est pas celle du réseau. Cette particule complexe résulte elle-même du groupement, autour de certains éléments de symétrie, de particules fondamentales individuellement asymétriques.

Il a donné une nouvelle explication des macles produites par actions mécaniques; il a cherché à pousser plus loin que Mallard cette opinion que la symétrie de beaucoup de substances cristallisées se rapproche de celle du cube. On lui doit une théorie des groupements cristallins, à laquelle il est parvenu par des approximations successives; il a donné une classification rationnelle de ces associations.

Les groupements des cristaux d'une même substance l'ont conduit à discuter les cas nombreux, mais non systématisés, d'associations régulières de minéraux différents, c'est-à-dire du phénomène auquel, depuis lors, M. Royer a donné le nom d'épitaxie.

Il faut signaler une intéressante étude sur l'origine de la polarisation rotatoire du quartz, basée sur les propriétés de sa forme fibreuse, appelée quartzine par Michel Lévy et encore une étude intéressante sur la fluorine biréfringente du Bassin de Paris.

Les recherches expérimentales sont celles dans quoi notre confrère a donné le mieux la mesure de son esprit inventif. Elles se rapportent à trois groupes principaux de questions, l'*isomorphisme et le polymorphisme*, les *cristaux liquides*, les *groupements hélicoïdaux des corps cristallisés*.

Lecoq de Boisbaudran et plus tard Van't Hoff avaient proposé de considérer les sels isomorphes comme des solutions solides, bien que deux des caractères essentiels des dissolutions, la diffusion et la concentration n'aient pu être constatés en milieu cristallin. Wallerant en a trouvé des exemples dans les mélanges fondus d'azotate de potassium et d'ammonium, d'ammonium et de cæsium. D'autre part il a observé dans l'azotate d'ammonium la propriété fort rare de posséder un état stable identique dans deux intervalles de température très différents.

Dans les substances polymorphes, la transformation d'une forme dans une autre s'effectue, suivant les cas, d'après deux mécanismes distincts; tantôt l'édifice cristallin se détruit pour donner naissance à un autre, sans rapport avec le premier, tantôt, au contraire, la transformation s'effectue sans déformation morphologique du cristal original. Wallerant a montré que, dans ce dernier cas, à une température un peu inférieure à celle de la tranformation, des macles par actions mécaniques apparaissent dans le cristal de la forme initiale, leurs éléments de symétrie sont ou bien des

plans réticulaires qui vont devenir des plans de symétrie ou bien des rangées qui seront les axes binaires de la seconde forme, ce qui peut s'exprimer en disant qu'un plan diamétral de la particule cristalline de la première forme devient un plan de symétrie de la seconde.

Notre Confrère a été l'un des premiers, en France, à étudier les cristaux mous ou liquides de O. Lehmann. Il a perfectionné la technique de leur étude et fait sur eux des observations intéressantes difficiles à résumer en quelques mots. Pour lui, les cristaux liquides dépourvus de formes et de clivages, mais doués de biréfringence, diffèrent des cristaux, tels qu'on était habitué traditionnellement à les concevoir, en ce qu'ils ne présentent pas de répartition réticulaire; leurs particules complexes sont seulement orientées parallèlement. Ils se distinguent à leur tour des corps amorphes en ce que, dans ces derniers, la répartition parallèle n'existe pas.

La découverte par A. Michel-Lévy des *enroulements hélicoïdaux* de la calcédoine était restée le propre de ce minéral. Wallerant a été assez habile et assez heureux pour reproduire expérimentalement ce nouveau phénomène, en faisant cristalliser un grand nombre de substances organiques dans le produit de la fusion d'un corps doué du pouvoir rotatoire. Ces expériences ont démontré que l'enroulement est bien déterminé par la dissymétrie du dissolvant et il a proposé une explication théorique de ce fait.

Parmi ses travaux les plus récents, il faudrait signaler encore le perfectionnement qu'il a apporté aux recherches de Pocklington sur le pouvoir rotatoire découvert par celui-ci dans certains cristaux biaxes, puis des expériences qui lui ont permis d'obtenir une nouvelle modification cristalline de la glace isotrope et cubique, en refroidissant un mélange d'eau et d'alcool éthylique. Il s'agit là sans doute d'une des formes cristallines de la glace observée par Tammann sous haute pression; elle est rendue stable à la pression atmosphérique, par son mélange avec une forme isodimorphe de l'alcool.

Ce rapide exposé montre l'intérêt et l'importance de l'œuvre de notre Confrère. Il faut rappeler encore que professeur d'une très grande lucidité, il a fait école. Grâce à lui le laboratoire de minéralogie de la Sorbonne est devenu dans notre pays, le centre des études de cristallographie physique.

Sa mort laissera un grand vide à l'Académie. En son nom, j'exprime aux siens l'expression de notre vive sympathie.

Enfin, comme ancien normalien, je tiens à dire combien Wallerant a su donner dans cette École Normale un enseignement précieux. Je tiens à dire combien il savait être affectueux pour nos jeunes camarades dont il savait se faire aimer.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Alfred Rosenblatt**, professeur de l'Université de Cracovie, qui assiste à la séance.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur une nouvelle réaction colorée du cuivre et de l'urobiline.* Note [1] de MM. **Gabriel Bertrand** et **Louis de Saint-Rat**.

La chimie analytique possède un grand nombre de réactifs permettant de reconnaître la présence d'un sel de cuivre dissous dans l'eau, même à une grande dilution. C'est ainsi que le ferrocyanure de potassium, qui engendre un précipité rouge brun dans les solutions de concentrations moyennes, donne encore une coloration rougeâtre avec 1^{cm^3} d'une solution de cuivre au 1/200000 (à 5^{mg} par litre), donc avec 1/200 de milligramme de métal. Le réactif de Bach à la formaldoxime [2] est encore plus sensible, car il permet d'atteindre la dilution du millionième. Ces réactifs exigent la séparation préalable du cuivre de la plupart des autres métaux, avec lesquels ils fournissent aussi des réactions colorées.

Nous avons découvert et étudié un réactif supérieur aux précédents à la fois par sa spécificité, sa sensibilité et la facilité de son emploi : c'est l'urobiline en solution au millième dans l'alcool à 60°. Lorsqu'on ajoute quelques gouttes du nouveau réactif à une solution même très diluée de sel cuivrique, il se développe presque immédiatement une coloration allant du rose au pourpre, selon la teneur en cuivre. La coloration est rose autour de la teneur du millionième et déjà purpurine à la teneur du cent-millième.

Cette réaction, particulièrement sensible en milieu neutre, diminue progressivement d'intensité quand la concentration en ions hydrogène augmente. Lorsque le liquide dans lequel on veut rechercher une trace de cuivre est acide, comme cela se rencontre souvent dans la pratique des analyses, il convient de le neutraliser à peu près et d'y ajouter, si l'acidité restante est due à un acide minéral, un peu d'acétate de sodium.

La présence de l'alcool diminue l'influence des ions hydrogène et rend la réaction plus sensible. D'après nos essais, une proportion de 50 à 60 pour 100 d'alcool dans le mélange permet d'atteindre le maximum de sensibilité.

---

(1) Séance du 6 juillet 1936.

(2) Bach, *Comptes rendus*, **128**, 1899, p. 363 et Denigès, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 895.

Nous avons essayé l'action de l'urobiline ([1]), dans la proportion de 10 à 20 gouttes pour 10$^{cm^3}$ de solution renfermant 0^{mg},1 de métal, avec les sulfates ou chlorures d'aluminium, de baryum, de calcium, de cadmium, de cobalt, d'étain (stanneux), de fer (ferreux), de glucinium, de lithium, de magnésium, de manganèse, de nickel, d'or, de platine, de strontium et de zinc; avec le nitrate d'argent, l'arsénite et l'arséniate de sodium, l'émétique, l'alun de chrome et le chromate de potassium, l'alun ferrico-ammoniacal, le molybdate et le tungstate de sodium, enfin le vanadate d'ammoniac. Nous n'avons observé de coloration qu'avec le sel de cuivre. Dans la solution de sel de zinc, il est apparu, comme cela a été signalé depuis longtemps ([2]), une fluorescence verte, sans coloration du liquide. La réaction donnée par l'urobiline est donc très caractéristique de la présence du cuivre.

Lorsqu'on ajoute du ferrocyanure de potassium à une solution de sel de cuivre, il se produit, comme nous l'avons rappelé, un ferrocyanure rouge; avec une solution de sel de zinc, il se fait un ferrocyanure blanc. Mais, lorsqu'on verse le même réactif dans une solution contenant à la fois du cuivre et du zinc, les deux métaux étant dans la proportion, par exemple, d'une partie du premier pour quatre à cinq du second, le produit de la réaction n'est ni rouge, ni blanc, il est, comme l'ont reconnu Maquenne et Demoussy ([3]), de couleur bleue, et l'on peut se croire en présence d'une solution ferrique.

Nous avons cherché si une interférence de cette sorte se produisait avec l'urobiline, dans le cas, du moins, des métaux qui accompagnent le plus habituellement le cuivre. Nous avons fait agir le réactif organique sur des solutions contenant, dans 1$^{cm^3}$ d'acétate de sodium décinormal, 1/100 de milligramme de cuivre et 1/10 de milligramme des métaux suivants : aluminium, baryum, calcium, cadmium, cobalt, fer ferreux, fer ferrique, magnésium, manganèse, nickel, strontium et zinc. Il n'y a eu de changement de coloration que dans le cas du fer présent à l'état ferreux. Bien que, chose curieuse, le sel ferreux seul ne se colore pas par l'urobiline, il

---

([1]) La substance dont nous nous sommes servis a été extraite avec un rendement d'environ 1^{g} par kilogramme de la matière fécale humaine. D'abord étudiée sous le nom de stercobiline, elle a, depuis, été reconnue identique à l'urobiline par C. J. Watson (*J. physiol. Chem.*, **233**, 1935, p. 39).

([2]) M. Jaffe, *Virchows Archiv f. pathol. Anatom.*, **47**, 1869, p. 405.

([3]) *Comptes rendus*, **168**, 1919, p. 489, et *Bull. Soc. chim.*, 4e série, **25**, 1919, p. 272. La réaction se produit en milieu acide.

intensifie, en la faisant virer au violet pourpre, la coloration du cuivre. Quand au zinc, il perd plus ou moins sa fluorescence, mais il n'altère pas la réaction colorée.

La nouvelle réaction n'est pas seulement très spécifique, elle est en même temps très sensible. Une série de mélanges a été préparée dans de petits tubes à essais de 10^{mm} de diamètre, contenant chacun $0^{cm^3},9$ d'une solution d'acétate de sodium décinormale dans l'alcool à 60° (13^g de sel cristallisé par litre) et $0^{cm^3},1$ d'une solution titrée de sulfate de cuivre; on a ajouté goutte à goutte à ces mélanges de la solution d'urobiline au millième dans l'alcool à 60° jusqu'à ce que la coloration rose n'augmente plus et qu'il y ait même, dans certains d'entre eux, un léger excès de ce réactif. La série de tubes comprenait ainsi :

Numéros des tubes.	1	2	3	4	5	6	7	8 ([a])
Quantités de cuivre (en mg).........	0,01	0,001	0,0005	0,0004	0,0003	0,0002	0,0001	0,0000
Quantités de réactif (en gouttes).....	4	2	2	2	1	1	1	1

([a]) Tube témoin.

Voici ce que l'on a observé lorsqu'on a ajouté l'urobiline : la coloration rose est apparue d'autant plus lentement que la dilution en cuivre était plus grande, immédiate ou presque immédiate dans les tubes 1 et 2, en un laps croissant de quelques secondes à quelques dizaines de secondes dans les tubes où la dose de métal diminuait de $0^{mg},0005$ à $0^{mg},0001$. Dans les tubes 3 et 4 la coloration rose s'est développée nette et pure dès la première goutte de réactif, elle a augmenté avec la seconde, mais en passant alors au rose orangé à cause d'un excès d'urobiline. Dans le tube 5, la réaction ayant été encore un peu moins rapide que dans les précédents, le liquide est resté jaune quelques secondes puis une teinte rose très nette a remplacé peu à peu et complètement celle de l'urobiline. Dans le tube 6, la réaction n'a pas consommé la totalité de l'urobiline et le liquide est devenu rose orangé. Enfin, dans le tube 7 la coloration s'est encore développée d'une façon assez manifeste pour être perçue directement, malgré l'excès de réactif; par comparaison avec le tube témoin, la différence était frappante. Un nouveau tube de même composition que le tube 7, avec $0^{mg},0001$ de cuivre, mais auquel on n'a ajouté que la valeur d'une demi-goutte d'urobiline, a fourni une réaction rose presque pure et facilement reconnaissable au premier examen.

Les colorations dues à l'action de l'urobiline sur les sels de cuivre sont d'intensités sensiblement proportionnelles aux concentrations métalliques, elles peuvent être conservées quelques jours et il est possible, en tenant compte des observations que nous avons rapportées, de les utiliser pour le dosage colorimétrique de très petites quantités de métal.

Enfin, si l'on considère la réaction par rapport à l'urobiline, on constate que l'intensité de la coloration obtenue n'est pas plus grande que celle de la substance organique. Le virage du jaune au pourpre peut donc servir seulement comme réaction d'identification.

En résumé, l'urobiline permet de déceler et même de doser colorimétriquement de très petites quantités de cuivre dissoutes dans l'eau, même en présence de métaux étrangers. La réaction est des plus sensibles, car elle se produit encore lorsqu'il n'y a qu'un dix-millième de milligramme du métal dans 1^{cm^3} de solution. Inversement les sels de cuivre peuvent servir comme réactif d'identification de l'urobiline.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la xylite pentacétique.* Note de M. GABRIEL BERTRAND.

L'intéressante synthèse de l'arabite *r* présentée aujourd'hui par M. Lespieau (voir ci-dessous) m'engage à publier la Note suivante sur la xylite pentacétique, utilisée comme référence par notre Confrère.

En 1891, j'ai mentionné, sans détail et sans pouvoir ajouter les constantes physiques du produit final, que la xylite, obtenue en réduisant le xylose ou sucre de bois par l'amalgame de sodium en présence de l'eau, peut être transformée en acide pentacétique lorsqu'on la chauffe à l'ébullition avec un excès d'anhydride acétique et un fragment de chlorure de zinc fondu (1).

La réaction, amorcée par un court chauffage, se déclare avec vivacité; lorsqu'elle est calmée, on la ranime en chauffant de nouveau, et ainsi plusieurs fois jusqu'à ce qu'on arrive à maintenir le liquide en ébullition tranquille sur la flamme pendant quelques minutes. On laisse alors refroidir et l'on verse le liquide en filet mince dans 10 à 20 fois son poids d'eau glacée, en agitant fortement au fur et à mesure. Il se sépare un sirop dense d'ester acétique, encore imprégné d'anhydride, tandis qu'une partie du

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, 5, 1891, p. 554; aussi *Le xylose ou sucre de bois* (Thèse de Pharmacie, Paris, 1894).

produit passe en solution dans l'eau avec l'acide acétique et le chlorure de zinc. On transvase le tout dans une ampoule à robinet, avec un peu de chloroforme qui sert d'abord à enlever le sirop adhérent aux parois du verre dans lequel on a fait la précipitation. On agite : le chloroforme s'empare de l'ester, de la xylite, précipité ou dissous, tandis que l'eau hydrate l'excès d'anhydride et retient l'acide acétique formé. On remplace l'eau une ou deux fois pour compléter le lavage. Inversement, on épuise une ou deux fois la première eau de lavage avec du chloroforme. Enfin, on réunit les solutions choroformiques, on les filtre et l'on fait évaporer le dissolvant. Il reste un sirop épais, incolore, répondant assez bien, comme je l'ai indiqué autrefois, à la formule $C^5H^7(C^2H^3O^2)^5$.

Avec le temps (environ trois années) des cristaux sont apparus en plusieurs points du sirop; je les ai répartis dans la totalité avec un agitateur et, peu à peu, le sirop a pris l'aspect et la consistance du miel cristallisé. Par un lent essorage sous vide, puis à la presse, près de la moitié en poids de ce miel est restée sous la forme d'une masse dure et cassante d'ester. La masse a été broyée au mortier, mise en pâte avec un peu d'alcool à 60 pour 100 et remise sous pression entre des épaisseurs de papier à filtre. Le gâteau restant a été dissous à chaud dans l'alcool à 95 pour 100, la solution filtrée, additionnée d'un peu d'eau et abandonnée à la cristallisation. Celle-ci s'est effectuée rapidement. Les cristaux ont été essorés à la trompe et purifiés par de nouvelles cristallisations, jusqu'à point de fusion constant.

L'ester est alors en paillettes nacrées, parfaitement blanches, fondant sur le bain de mercure à $+60^\circ$. Le dosage des groupes acétyles a été fait par saponification en solution alcoolique avec de la soude titrée; il a donné les résultats suivants :

Poids de substance analysée.....	$0^g,280$	$0^g,252$
Soude N/10 fixée..............	$38^{cm^3},30$	$34^{cm^3},70$
$C^2H^3O^2$ correspondant ($^0/_0$).....	81,34	81,23

le chiffre calculé pour $5C^2H^3O^2$ est 81,49 pour 100.

Quant au pouvoir rotatoire, recherché sur une solution renfermant $1^g,0085$ dans 25^{cm^3} d'alcool à 95 pour 100, l'épaisseur de la colonne traversée par le faisceau lumineux étant de 30^{cm}, il a été trouvé nul, conformément à la prévision théorique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la r arabite.*
Note de M. **Robert Lespieau.**

La synthèse a pénétré par des chemins très divers dans le groupe des sucres à six atomes de carbone; il n'en est pas de même pour le groupe des sucres en C^5, que l'on n'a guère atteint que par dégradation des hexoses. J'ai cherché, dès 1933, à faire au contraire dans ce domaine des synthèses par voie ascendante, et le premier résultat a été l'obtention d'une diméthyline $CH^3OCH^2.(CHOH)^3.CH^2OCH^3$ que nous avons préparée, M. Wiemann et moi ([1]), et dont nous n'avons pas déterminé la structure spatiale, mais qui très probablement dérive de l'adonite.

Peu de temps après je suis arrivé à la pentacétine de la *r* arabite par le chemin suivant : action ménagée du dichlorure d'acroléine sur le dimagnésien mixte de l'acétylène, en vue d'obtenir la dichlorhydrine 1,2 de la glycérine acétylénique $CH^2OH.CHOH.CHOH.C\equiv CH$, passage de cette dichlorhydrine à une épichlorhydrine, hydratation de celle-ci, ce qui donne la monochlorhydrine 1 ([2]), corps cristallisé fondant à 41°; transformation en triacétine, hydrogénation modérée de cette dernière (en présence du palladium de Bourguel) d'où obtention d'une triacétine éthylénique, fixation de deux oxhydriles (par le chlorate d'argent en présence d'acide osmique) ce qui conduit à la triacétine 1, 2, 3 d'une pentite, et enfin transformation de celle-ci en pentacétine.

Comme aucune des triacétines utilisées n'a été obtenue cristallisée, on n'est pas certain qu'elles ne renferment pas deux diastéréoisomères, mais le liquide obtenu lors de la préparation de la pentacétine a cristallisé pour moitié environ. Ce sont ses cristaux qui constituent la pentacétine de la *r* arabite.

Voici quelques données relatives aux corps obtenus dans ce travail :

Triacétine acétylénique : $CH^2OCOCH^3.(CHOCOCH^3)^2.C\equiv CH$. — Éb. 149°,5-150°,5 sous 9mm, à 24°,5, $d=1,1436$; $n_D=1,445$, R. M. 56,27; théorie, 55,96.

Triacétine éthylénique : $CH^2OCOCH^3.(CHOCOCH^3)^2.CH=CH^2$. — Éb. 148°-149° sous 14mm, à 22°,5, $d=1,1778$; $n_D=1,4418$. R. M. 57,73; théorie, 57,49.

Triacétine de pentite : $CH^2OCOCH^3.(CHOCOCH^3)^2.CHOH.CH^2OH$. — N'a pas été distillée. Telle quelle à 22°, $d=1,12363$, $n_D=1,460$. R. M. 61,59; théorie, 61,81.

([1]) Lespieau et Wiemann, *Comptes rendus*, 195, 1933, p. 245.
([2]) Lespieau, *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 43, 1928, p. 658.

Pentacétine de la r arabite :

$$CH^2OCOCH^3.(CHOCOCH^3)^3.CH^2OCOCH^3.$$

Cristaux blancs notablement plus solubles à chaud qu'à froid dans l'alcool méthylique, ce qui permet de les purifier. Fusion au tube capillaire 96°-96°,5. Analyse : C 49,71; H 5,98; théorie 49,72 et 6,07. Poids moléculaire par cryoscopie acétique, pour un abaissement de 0°,54, 364; théorie 362. Dosage d'acide acétique par saponification barytique : 83,2 pour 100; théorie 82,8.

Ces données montrent bien que l'on est en présence d'une pentacétine de pentite, mais il restait à savoir de quelle pentite.

On ne trouve dans les traités récents aucune mention de pentacétine de pentite. Aussi m'étais-je mis en route pour en préparer et pour commencer avais-je attaqué l'adonite par l'anhydride acétique. Je n'ai eu ainsi qu'un sirop, qui au bout de plusieurs mois n'avait par cristallisé, bien que je l'aie ensemencé à plusieurs reprises avec des germes fondant à 96°.

D'autre part M. Gabriel Bertrand, qui, lors de sa découverte de la pentacétine de la xylite (voir la Note ci-dessus), l'avait obtenue sous forme de sirop [1], m'apprit qu'au bout de plusieurs années ce sirop s'était mis à cristalliser, et que le point de fusion du corps pur était 60°.

Il ne restait plus qu'une hypothèse possible, c'était que j'avais fait la synthèse de la pentacétine de l'arabite, la *r* naturellement. En vue de la vérifier je me disposais à faire de cette pentite, ce qui aurait nécessité un gros travail, lorsque j'eus connaissance d'un mémoire qui m'avait échappé : deux chimistes japonais [2] MM. Yasuhiko Asahina et Masaiti Yanagita, en 1934, ont reconnu chez certains lichens la présence d'arabite *d*. En vue d'identifier celle-ci, ils l'ont mélangée équimoléculairement avec de l'arabite *l*, et ils ont reconnu que le mélange possédait bien le point de fusion connu de l'arabite *r*. Or ils ont eu la bonne idée de faire la pentacétine de celle-ci et ils ont trouvé qu'elle fondait à 95°. L'identification de la pentacétine que j'ai obtenue est donc faite par cela même. Celle-ci est d'ailleurs facilement saponifiable.

---

(1) *Ber. d. ch. Ges.*, 67, 1934, p. 799.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, 5, 1891, p. 556.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques propriétés extrémales des intégrales successives (correction).* Note [1] de M. **Serge Bernstein**.

Dans une Note [2] j'ai cherché la borne supérieure exacte M_n de $|f(x)|$ lorsque la fonction $f(x)$ satisfait aux conditions

$$\int_0^{2\pi} f(x)\,dx = 0, \quad f^{(k)}(2\pi) = f^{(k)}(0) \quad (k = 0, 1, \ldots, n-1)$$

et

$$|f^{(n)}(x)| \leq 1 \qquad (0 \leq x \leq 2\pi).$$

J'ai montré à l'endroit cité que, pour $n = 2s+1$, on a

$$M_n = \frac{4}{\pi}\sum_0^\infty \frac{1}{(2h+1)^{n+1}} \qquad (n = 2s+1).$$

Après avoir indiqué la fonction $F_n(x)$ qui fournit la solution pour $n = 2s+1$, j'ai observé que cette même fonction résout également un autre problème analogue *pour n quelconque* que j'avais résolu antérieurement, et l'extremum correspondant $L_n = M_n$. Ce dernier problème pour n pair ($n = 2s$) a pour solution

$$L_n = \frac{4}{\pi}\sum_0^\infty \frac{(-1)^h}{(2h+1)^{n+1}} \qquad (n = 2s).$$

Par une grossière inadvertance, sur laquelle M. J. Favard a bien voulu attirer mon attention, j'ai affirmé dans la Note citée que *pour* $n = 2s$ la fonction $F_n(x)$ ne fournit plus la solution du problème posé au début et j'ai donné une valeur inexacte pour M_n dans ce cas. En réalité, on a $M_n = L_n$ pour n quelconque, comme l'a démontré M. J. Favard.

M. **Charles Poisson** fait hommage à l'Académie de sa *Documentation statistique sur les cyclones malgaches*.

M. **Paul Pelseneer** fait hommage à l'Académie d'un fascicule des *Mémoires du Musée royal d'histoire naturelle de Belgique* publié sous le titre *Mélanges* Paul Pelseneer.

---

(1) Séance du 29 juin 1936.

(2) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1900.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° C. Brasart, J. Alquier, P. Berthault, P. Caziot, E. de Felcourt, Fudakowski, P. de Monicault, R. Picard. *La Propriété rurale.*

2° Fernand Blanchet. *Étude géologique des Montagnes d'Escreins* (Hautes-Alpes et Basses-Alpes).

M. le **Ministre de la Défense nationale et de la Guerre** invite l'Académie à lui désigner deux de ses membres qui feront partie du *Conseil de perfectionnement de l'École Polytechnique* pendant l'année scolaire 1935-1936.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur certaines propriétés caractéristiques des nombres algébriques.* Note de M. **Charles Pisot.**

Cette Note a pour but de montrer que les nombres algébriques peuvent être caractérisés par l'existence d'une suite infinie d'approximations rationnelles. Dans tout ce qui suit nous désignons par $a_0, a_1, \ldots, a_n, \ldots$ des entiers rationnels appartenant à une suite A, par $b_1, \ldots, b_r$; $c_0, \ldots, c_k$; $d_0, \ldots, d_k$ des entiers rationnels. θ est un nombre réel positif inférieur à 1, et C une constante ou un polynome en n. Enfin nous désignons par ρ un entier algébrique de module supérieur à 1, dont tous les conjugués sont, en module, inférieurs à 1 (ρ est donc réel).

Lemme I. — *La condition nécessaire et suffisante pour que les entiers d'une suite* A *vérifient, quel que soit n, les conditions*

$$|\alpha_0 a_{n+k} + \alpha_1 a_{n+k-1} + \ldots + \alpha_k a_n| \leq C\theta_n$$

est que les a_n soient liés par une relation de récurrence

$$a_{n+r} + b_1 a_{n+r-1} + \ldots + b_r a_n = 0$$

et que les équations

$$(1) \qquad \alpha_0 x^k + \alpha_1 x^{k-1} + \ldots + \alpha_k = 0,$$

et

(2) $$x^r + b_1 x^{r-1} + \ldots + b_r = 0,$$

aient les mêmes racines de module supérieur à θ, *avec le même ordre de multiplicité.*

L'équation (1) a ainsi au moins une racine qui est un entier algébrique de module supérieur à 1, car il en est ainsi de l'équation (2); et toutes les racines de l'équation (1) de module supérieur à θ sont des entiers algébriques.

Ce lemme I est équivalent au

LEMME II. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe une solution* u_n *de la relation de récurrence* $\alpha_0 u_{n+k} + \alpha_1 u_{n+k-1} + \ldots + \alpha_k u_n = 0$, *telle que* $|u_n - a_n| \leqq C\theta^n$, *est que les racines de module supérieur à* θ *de l'équation* (1) *soient des entiers algébriques.*

Le lemme II appliqué à la relation de récurrence : $u_{n+1} - \alpha u_n = 0$ nous donne le résultat de notre Note précédente [1]; α est un entier ρ. La démonstration du lemme I est basée sur la considération de la série

$$\begin{aligned} f(z) &= \sum_{n=0}^{\infty} (\alpha_0 a_{n+k} + \alpha_1 a_{n+k-1} + \ldots + \alpha_k a_n) z^{n+k} \\ &= R(z) + (\alpha_0 + \alpha_1 z + \ldots + \alpha_k z^k) \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n, \end{aligned}$$

$R(z)$ étant un polynome en z, $f(z)$ est régulier dans le cercle $|z| < 1/\theta$, donc la série $\sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$ est prolongeable au delà du cercle $|z| = 1$. D'après les théorèmes de M. Borel [2] et Fatou [3], $\sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$ représente une fraction rationnelle $P(z)/Q(z)$, avec $Q(z) = 1 + b_1 z + \ldots + b_r z^r$, d'où le lemme. On peut d'ailleurs remarquer que l'introduction de la variable z n'est pas essentielle.

Ces lemmes vont nous donner des conditions nécessaires et suffisantes pour qu'un nombre soit algébrique.

THÉORÈME I. — *Si l'on peut trouver une suite A permettant de former des*

---

(1) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 892.

(2) *Bulletin des sciences mathématiques*, 18, 1894, p. 22.

(3) *Acta mathematica*, 30, 1906, p. 368.

entiers p_n, q_n, toujours positifs, par des formules du type

$$p_n = c_0 a_n + c_1 a_{n+1} + \ldots + c_k a_{n+k}; \qquad q_n = d_0 a_n + d_1 a_{n+1} + \ldots + d_k a_{n+k},$$

tels que pour tout n $|p_n - \alpha q_n| \leq C/q_n^{\varepsilon}$ $\varepsilon > 0$, α est algébrique et réciproquement.

Dans le cas particulier où $p_n = a_{n+1}$, $q_n = a_n$, le nombre α est un nombre ρ. On peut montrer que le degré de α ne peut alors pas dépasser $1 + 1/\varepsilon$.

Comme dans tout corps algébrique il y a des entiers ρ, on peut énoncer le théorème suivant :

Théorème II. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que le nombre α soit algébrique, c'est que l'on puisse trouver un polynome à coefficients entiers $H(\alpha)$ et une suite A tels que, pour tout n,*

$$|a_{n+1} - H(\alpha) a_n| \leq \frac{1}{a_n^{\varepsilon}} \qquad (\varepsilon > 0).$$

Le degré de α ne peut dépasser $1 + 1/\varepsilon$.

Enfin ces propriétés donnent aussi un moyen de calculer assez rapidement des valeurs approchées d'un nombre algébrique, avec une précision aussi grande que l'on veut. D'abord, pour un nombre ρ,

$$\left|\frac{a_{n+1}}{a_n} - \rho\right| \leq \frac{C\theta^n}{a_n} \qquad \text{donc} \qquad \left|a_{n+2} - \frac{a_{n+1}}{a_n} a_{n+1}\right| \leq C'\theta^n$$

et à partir d'une certaine valeur de n, a_{n+2} est l'entier le plus voisin de a_{n+1}^2/a_n, ce qui permet même l'usage d'une table de logarithmes. L'erreur est de l'ordre de $(1/a_n)^{d/d-1}$, d étant le degré de ρ. On pourra alors calculer avec une même précision les valeurs approchées des diverses puissances de ρ, et ainsi tout nombre algébrique du même corps.

NOMOGRAPHIE. — *Sur les formes canoniques des équations d'ordre nomographique 6 et 5 représentables par des nomogrammes à échelles symétriques.* Note [1] de M. **Farid Boulad Bey**, présentée par M. Maurice d'Ocagne.

Je me propose de faire connaître ici des types de nomogrammes à points alignés constitués par deux échelles (z_1) et (z_2) [2] à supports distincts

---

(1) Séance du 6 juillet 1936.

(2) La notation adoptée ici est celle de M. d'Ocagne indiquée dans son *Traité de Nomographie*.

symétriques par rapport à un centre ou un axe et une échelle (z_3) curviligne ou rectiligne. Ce nouveau genre de symétrie nomographique, qui permet de placer deux échelles sur deux courbes symétriques, se rencontre dans la représentation des formes canoniques des équations d'ordre 6 et 5 anaurorphosables et même dans celle des formes d'ordre 4 représentables par un nomogramme à deux échelles superposées.

Ces formes sont les suivantes : La forme (1) ci-dessous d'ordre 6 représentable par trois types de nomogrammes à deux échelles (z_1) et (z_2) symétriques par rapport à l'origine O des axes des coordonnées XOY dans le premier type, à l'axe OX dans le deuxième et à l'axe OY dans le troisième. La forme (2) d'ordre 6 d'un type à deux échelles (z_1) et (z_2) symétriques par rapport à la bissectrice de $\widehat{XOY}$. Les deux formes (1 *bis*) et (2 *bis*) d'ordre 6 des types à deux échelles (z_2) et (z_3) portées sur un support commun symétrique de celui de l'échelle (z_1). La forme (3) d'ordre 5 de deux types. Les formes (4) et (5) d'ordre 5 d'un type chacune; l'échelle (z_3) étant rectiligne dans chacun des types des formes (3), (4) et (5).

ÉQUATIONS D'ORDRE 6. — Écrivons la forme canonique suivante, symétrique par rapport à f_1 et f_2 en changeant f_3 en $-f_3$ et g_3 en $-g_3$,

$$(1) \qquad \frac{F(f_1)+f_3}{G(f_1)+g_3}=\frac{F(f_2)-f_3}{G(f_2)-g_3}$$

représentable par les trois types de nomogrammes précités définis par les trois transformées homographiques suivantes du déterminant générateur [1] de cette forme

$$\begin{vmatrix} F(f_1) & G(f_1) & 1 \\ F(f_2) & G(f_2) & -1 \\ f_3 & g_3 & -1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} F(f_1) & 1 & G(f_1) \\ F(f_2) & -1 & G(f_2) \\ f_3 & -1 & g_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & G(f_1) & F(f_1) \\ -1 & G(f_2) & F(f_2) \\ -1 & g_3 & f_3 \end{vmatrix} = 0.$$

Exemples d'application. — Si

$$F(f_i)=f_i \quad \text{et} \quad G(f_i)=f_i^2 \quad (\text{pour } i=1,\ 2),$$

(1) Les équations des échelles d'un nomogramme sont considérées ici définies en coordonnées x, y, t affectées respectivement à la première, deuxième, troisième colonne du déterminant correspondant à ce nomogramme.

on a la forme suivante :

$$(f_1 + f_3)(f_2^2 - g_3) = (f_1 - f_3)(f_1^2 + g_3);$$

les deux échelles (z_1) et (z_2) sont paraboliques dans les deux premiers types et hyperboliques dans le troisième.

Écrivons la deuxième forme canonique suivante d'ordre 6

$$(2) \qquad \frac{F(f_1)+f_3}{G(f_2)+f_3} = \frac{G(f_1)+g_3}{F(f_2)+g_3}$$

ayant le déterminant générateur suivant :

$$\begin{vmatrix} F(f_1) & G(f_1) & -1 \\ G(f_2) & F(f_2) & -1 \\ f_3 & g_3 & 1 \end{vmatrix} = 0,$$

dans ce type, les deux échelles (z_1) et (z_2) sont symétriques par rapport à la bissectrice de $\widehat{XOY}$.

Formes canoniques (1bis) *et* (2bis) *des équations d'ordre* 6 *et* 4 *représentables par des types nomogrammes à deux échelles* (z_2) *et* (z_3) *superposées et symétriques de l'échelle* (z_1). Si dans l'équation (1), on fait $f_3 = F(f_3)$, $g_3 = G(f_3)$; et dans l'équation (2), on fait $f_3 = -G(f_3)$ et $g_3 = -F(f_3)$ on obtient ces formes; les deux échelles (z_2) et (z_3) seront superposées dans chacun des types de nomogrammes représentatifs de ces deux formes. Le support commun à ces deux échelles est symétrique de celui de l'échelle (z_1). En outre, si ces deux échelles superposées sont coniques, ces deux équations deviennent de la forme d'ordre 4.

Équations d'ordre 5. — Écrivons la forme canonique suivante symétrique par rapport à f_1 et f_2 :

$$(3) \qquad f_3 = \frac{F(f_1)+F(f_2)}{G(f_1)+G(f_2)}$$

représentable par les deux types de nomogrammes définis par les deux transformées homographiques

$$\begin{vmatrix} F(f_1) & -1 & G(f_1) \\ F(f_2) & -1 & G(f_2) \\ f_3 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & F(f_1) & G(f_1) \\ -1 & F(f_2) & G(f_2) \\ 0 & f_3 & 0 \end{vmatrix} = 0.$$

Les deux échelles (z_1) et (z_2) sont quelconques symétriques par rapport à

l'axe OX dans le premier type et à l'axe OY dans le deuxième, l'échelle (z_3) étant rectiligne dans ces deux types.

Exemple. — Si $F(f_i)=f_i^2$; $G(f_i)=f_i$ $(i=1, 2)$, on a la forme $f_3(f_1+f_2)=f_1^2+f_2^2$; les deux échelles (z_1) et (z_2) sont hyperboliques dans les deux types de nomogrammes. Si $F(f_i)=f_i$, $G(f_i)=1+f_i^2$ $(i=1, 2)$, on a la forme $f_1+f_2=f_3(2+f_1^2+f_2^2)$; les deux échelles (z_1) et (z_2) sont circulaires dans le deuxième type. La forme canonique (4) d'ordre 5 s'obtient en faisant $g_3=0$ dans la forme (1); les deux échelles (z_1) et (z_2) sont symétriques par rapport à l'origine O dans le premier type et à l'axe OY dans le troisième. La forme canonique (5) d'ordre 5 s'obtient en faisant $g_3=0$ dans la forme (2), les deux échelles (z_1) et (z_2) sont symétriques par rapport à la bissectrice de $\widehat{XOY}$.

Enfin, grâce à la transformation homographique introduite par M. d'Ocagne dans sa Nomographie, on peut, par des simples combinaisons des colonnes du déterminant d'un nomogramme, faire en sorte que les échelles changent de symétrie.

TOPOLOGIE. — *Directions, contingent et paratingent dans les espaces distanciés.* Note [1] de M. **Christian Pauc**, présentée par M. Élie Cartan.

Nous nous proposons d'étudier le contingent et le paratingent de M. Bouligand du point de vue de la topologie; à cet effet nous allons donner une généralisation naturelle de ces notions dans un espace distancié et nous en retrouverons quelques-unes des propriétés les plus remarquables.

Plaçons-nous donc dans un espace distancié H; désignons par $\delta(pq)$ la distance de deux de ses points p et q.

Espace des couples ordonnés de points distincts. — Nous considérons les couples *ordonnés* formés à partir de deux points quelconques mais *distincts* p puis q de H soit (p, q); leur ensemble sera désigné par $\mathcal{H}$. Nous l'organisons en classe limite de Fréchet en posant qu'une suite de couples (p_n, q_n) est convergente à savoir vers l'élément (p, q) de $\mathcal{H}$ dans le cas et seulement dans le cas où l'on a simultanément : $\lim_{n\to\infty} p_n=p$ et $\lim_{n\to\infty} q_n=q$. L'espace ainsi défini est un espace distancié; comme distance de deux de ses couples

(1) Séance du 29 juin 1936.

$(p_1, q_1)(p_2, q_2)$ nous pourrions prendre : $\delta(p_1 p_2) + \delta(q_1 q_2)$, $\mathcal{H}$ est le *produit réduit* de H par H; il s'obtient à partir du produit ordinaire (¹) $H \times H$ en en excluant les couples formés de points non distincts; cette exclusion entraîne de profondes différences dans la structure des deux ensembles; le théorème suivant suffit à le montrer :

Théorème I. — *a.* K *étant un continu de l'espace distancié* H, *l'ensemble* $\mathcal{K}$ *de ses couples ordonnés de points distincts comprend au plus deux composants.*

b. La condition nécessaire et suffisante pour que $\mathcal{K}$ *possède deux composants, c'est que le continu* K *soit un arc.*

Espace des directions. — Comme le fait M. Menger (²) en calcul des variations, attachons à tout couple (p, q) de points distincts de H un élément $\theta(p, q)$ emprunté à un ensemble Θ d'élément abstraits; $\theta(p, q)$ sera dit *la direction correspondant à* (p, q); elle est déterminée en fonction de p et q et de leur ordre. Par exemple, si l'espace H est un espace vectoriel, $\theta(p, q)$ pourra *éventuellement* être la direction de la droite joignant p à q. En vue d'applications topologiques, faisons les deux hypothèses suivantes ou *axiomes de la direction* : α, Θ *est un espace distancié;* β, *l'opérateur* θ *menant d'un couple à la direction que nous lui attachons est continu.* Nous appellerons désormais Θ, espace des directions attaché à H. Grâce à β, *s'interprètent en directions bien des propriétés topologiques du produit réduit d'ensembles de* H (³); le théorème I légèrement complété deviendra :

Théorème II. — *a.* K *étant un continu, l'ensemble* $\mathfrak{S}(K)$ *des directions correspondant à ses couples de points distincts possède au plus deux composants; il est toujours connexe lorsque* θ *vérifie* $\theta(p, q) = \theta(q, p)$;

b. Quand $\mathfrak{S}(K)$ *n'est pas connexe,* K *est un arc.*

Si H est le plan euclidien, l'hypothèse de la non-connexité de $\mathfrak{S}(K)$ équivaut à la suivante : Il existe une direction $y'y$ telle que toute droite parallèle à cette direction rencontre K en un point au plus. D'après II *b*, K est alors un arc, nous retrouvons une proposition connue de M. Bouligand (⁴). Si H est l'espace euclidien à trois dimensions, l'hypothèse de la non-connexité de $\mathfrak{S}(K)$ est plus générale que celle de l'existence d'une

---

(¹) Pour les propriétés topologiques du produit, non réduit, voir v. Dantzig, *Fund. Math.*, 15, 1930, p. 117; Kuratowski et Ulam, *ibid.*, 19, 1932, p. 247.

(²) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1007.

(³) Et aussi du produit symétrique réduit où l'on considère les couples non ordonnés de points distincts; il suffira de prendre un θ vérifiant $\theta(p, q) = \theta(q, p)$.

(⁴) *Introduction à la Géométrie infinitésimale directe*, p. 53 et 54, Paris, 1932.

direction de plan Π, telle que tout plan parallèle à Π coupe K en un point au plus, II *b* constitue une généralisation de la proposition correspondante de M. Bouligand (*loc. cit.*, p. 75).

Contingent-Paratingent. — Soit μ un point de H, et M un ensemble $\subset$ H. Par contingent $\mathcal{C}_M(\mu)$ de M en μ nous entendons l'ensemble des éléments τ de Θ tels que pour chacun d'eux il existe une suite m_n de points de M convergeant vers μ avec : $\lim\limits_{n \to \infty} \theta(\mu, m_n) = \tau$. Par paratingent $P_M(\mu)$ de M en μ, nous entendons l'ensemble des éléments π de Θ tels que pour chacun d'eux il existe deux suites p_n, q_n de points de M convergeant vers μ avec : $\lim\limits_{n \to \infty} \theta(p_n, q_n) = \pi$. Lorsque H est un espace euclidien pour retrouver la définition habituelle du contingent il faut supposer que $\theta(p, q)$ représente la direction de p vers q; au contraire dans le cas du paratingent $\theta(p, q)$ devra représenter la direction de la droite joignant p et q.

$\mathcal{C}_M(\mu)$ et $\mathcal{P}_M(\mu)$ sont des ensembles fermés, toujours vides lorsque μ n'est pas point d'accumulation de M; $\mathcal{P}$ *jouit de la semi-continuité supérieure d'inclusion* (*op. cit.*, p. 75), c'est-à-dire que μ_n étant une suite de points de H convergeant vers μ : $\mathcal{P}_M(\mu) \supset \limsup\limits_{n=\infty} \mathcal{P}(\mu_n)$. Les deux notions introduites permettent de donner une *interprétation locale* du théorème II.

Théorème III — *a. L'espace des directions Θ étant supposé compact, le paratingent d'un continu en un de ses points comprend au plus deux composants; ce sera toujours un continu lorsque θ vérifiera $\theta(p, q) = \theta(q, p)$* [1].

b. Si le paratingent d'un continu en un de ses points possède deux composants, un voisinage de ce point sur le continu est un arc.

Si H est un espace euclidien et si pour un moment on interprète $\theta(p, q)$ comme la direction de p vers p, *l'hypothèse de non-connexité du paratingent ainsi défini* $\mathcal{P}^*$ est dans le cas du plan équivalente à la suivante : *Le paratingent*, au sens habituel, $\mathcal{P}$ *laisse échapper une direction*, et nous retrouvons ainsi indirectement le lemme d'univocité de M. Bouligand (*loc. cit.*, p. 79-80) relatif au cas du plan. Dans le cas de l'espace à trois dimensions l'hypothèse de la non-connexité de $\mathcal{P}^*$ est plus générale que la suivante : $\mathcal{P}$ laisse échapper toutes les directions d'un plan. Comme cas particulier de III-*b*, nous obtenons un lemme d'univocité de M. Bouligand relatif au cas de l'espace.

---

[1] Nous retrouvons comme cas particulier le théorème de M. Mirguet dans le cas euclidien (*Ann. Ec. Norm. sup.*, 3e série, 51, 1934, p. 216).

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur les équations différentielles du problème de la sélection mendélienne.* Note de M. **V. A. Kostitzin**, transmise par M. Vito Volterra.

Par un mécanisme qui nous échappe, des nouvelles mutations apparaissent et font la concurrence aux espèces déjà existantes. Il est possible d'améliorer les équations différentielles biologiques du type classique de façon qu'elles puissent rendre compte de la lutte pour la vie entre deux variétés ou deux races de la même espèce donnant des hybrides féconds. Considérons une population qui se compose d'emblée de deux groupes purs et d'un groupe hybride. Chacun de ces groupes a ses propres coefficients vitaux. Dans le cas d'une espèce homogène l'équation du problème a la forme logistique

$$p' = np - mp - \nu p^2 - \mu p^2 \tag{1}$$

en désignant par n et m les coefficients intrinsèques et par ν et μ, les coefficients limitatifs de fécondité et de mortalité. Dans le cas d'une espèce composée de trois groupes les coefficients de mortalité m et μ sont caractéristiques pour chaque groupe mais ne demandent pas de ménagements spéciaux. Les coefficients de fécondité n et ν peuvent varier dans les croisements selon l'appartenance des conjoints à un des trois groupes. Dans le cas le plus simple il existe neuf types de croisements s'il s'agit d'une espèce à deux sexes, et chaque type peut avoir sa fécondité particulière. Soient p_1 et p_2, les effectifs numériques de deux groupes purs, et p_3, celui du groupe hybride. Si les croisements entre individus de ces trois groupes ne sont soumis à aucune règle spéciale, le nombre de naissances provenant des croisements entre les groupes p_i et p_k devrait sans l'intervention des facteurs limitatifs être égal à $n_{ik} p_i p_k / p$, en posant

$$p = p_1 + p_2 + p_3.$$

Supposons que l'action de ces facteurs sur la femelle diminue la natalité n_{ik} de

$$\sigma_k = \nu_{1k} p_1 + \nu_{2k} p_2 + \nu_{3k} p_3$$

et que l'action analogue sur le mâle ait un effet analogue

$$\tau_i = \rho_{i1} p_1 + \rho_{i2} p_2 + \rho_{i3} p_3.$$

Dans ces conditions, le coefficient de fécondité corrigé prend la forme

$$N_{ik} = n_{ik} - \sigma_k - \tau_i. \tag{2}$$

D'autre part, la postérité, dans ces croisements, se distribue d'après les lois de Mendel. On a finalement les équations différentielles du problème

$$(3) \begin{cases} p'_1 = \dfrac{N_{11}p_1^2}{p} + \dfrac{(N_{13}+N_{31})p_1p_3}{2p} + \dfrac{N_{33}p_3^2}{4p} - m_1p_1 - p_1(\mu_{11}p_1 + \mu_{12}p_2 + \mu_{13}p_3), \\ p'_2 = \dfrac{N_{22}p_2^2}{p} + \dfrac{(N_{23}+N_{32})p_2p_3}{2p} + \dfrac{N_{33}p_3^2}{4p} - m_2p_2 - p_2(\mu_{21}p_1 + \mu_{22}p_2 + \mu_{23}p_3), \\ p'_3 = \dfrac{(N_{12}+N_{21})p_1p_2}{p} + \dfrac{(N_{13}+N_{31})p_1p_3}{2p} + \dfrac{(N_{23}+N_{32})p_2p_3}{2p} \\ \qquad\qquad + \dfrac{N_{33}p_3^2}{2p} - m_3p_3 - p_3(\mu_{31}p_1 + \mu_{32}p_2 + \mu_{33}p_3). \end{cases}$$

Si d'autres espèces habitent le même biotope, il faut compléter le système (3) par des équations et des termes nouveaux.

La discussion des équations (3) montre que :

1° dans le cas de conditions défavorables pour les hybrides survivra la race pure la plus nombreuse, et la nouvelle mutation sera vouée à une disparition rapide;

2° dans le cas de conditions très favorables pour les hybrides les trois groupes peuvent coexister et tendent vers un équilibre stable;

3° dans le cas où les hybrides occupent une situation intermédiaire entre les deux groupes purs survit seul le groupe pur à coefficients vitaux plus favorables.

Des inégalités entre les coefficients des équations (3) permettent de déterminer la nature de l'état limite du système.

MÉCANIQUE. — *Sur l'expression de l'énergie d'accélération.* Note de M. **Gino Arrighi**, présentée par M. Émile Jouguet.

Je me propose de donner ici une expression de l'énergie d'accélération d'un solide mobile dans le cas le plus général. L'accélération d'un point P est [1]

$$P'' = O'' + \beta(P - O),$$

(1) Voir R. Marcolongo, *Meccanica razionale*, Milano, 1918, I, p. 122.

où β est l'homographie vectorielle

$$\beta = \Omega' \wedge + [\Omega \wedge]^2$$

et Ω est le vecteur rotation. Il résulte de là que l'énergie d'accélération sera donnée par la formule

$$2S = \Sigma m [P'']^2 = \Sigma m [O'']^2 + 2 \Sigma m \beta (P - O) \times O'' + \Sigma m [\beta (P - O)]^2.$$

Si μ est la masse du solide et G son barycentre on obtient

$$2 \Sigma m \beta (P - O) \times O'' = 2 \mu O'' \times \beta (G - O),$$

$$\begin{aligned} \Sigma m [\beta (P - O)]^2 = {} & \Sigma m [\Omega' \wedge (P - O)]^2 + \Sigma m [(\Omega \wedge)^2 (P - O)]^2 \\ & + 2 \Sigma m \Omega' \wedge (P - O) \times (\Omega \wedge)^2 (P - O) \\ = {} & - \Omega' \times \Sigma m [(P - O) \wedge]^2 \Omega' - \Omega^2 . \Omega \times \Sigma m [(P - O) \wedge]^2 \Omega \\ & + 2 \Omega \wedge \Omega' \times \Sigma m [(P - O) \wedge]^2 \Omega. \end{aligned}$$

Par conséquent,

$$\sigma = - \Sigma m [(P - O) \wedge]^2$$

étant la dilatation d'inertie du solide (*op. cit.*, II, p. 200), on a la formule

$$(1) \quad 2S = \mu [O'']^2 + 2 \mu O'' \times \beta (G - O) + \Omega^2 . \Omega \times \sigma \Omega + \Omega' \times \sigma \Omega' + 2 \Omega' \wedge \Omega \times \sigma \Omega.$$

En vertu de la relation

$$\Omega \times \sigma \Omega = 2T - 2 O' \times R + \mu [O']^2,$$

où T est l'énergie cinétique et R est le vecteur cinétique, on a la formule

$$(2) \quad \begin{aligned} 2S = {} & \mu [O'']^2 + 2 \mu O'' \times \beta (G - O) + 2 \Omega^2 T^2 - 2 \Omega^2 . O' \times R \\ & + \mu \Omega^2 [O']^2 + \Omega' \times \sigma \Omega' + 2 \Omega' \wedge \Omega \times \sigma \Omega. \end{aligned}$$

Il y a un cas particulier des relations (1), (2) qui doit être remarqué. Supposons $O \equiv G$; d'après les relations particulières

$$\sigma \Omega = M, \qquad \Omega \times M = 2T - \mu [G']^2,$$

où M est le moment cinétique, nous obtiendrons encore

$$(3) \quad 2S = \mu [G'']^2 + \Omega^2 . \Omega \times M + \Omega' \times \sigma \Omega' + 2 \Omega' \wedge \Omega \times M,$$

$$(4) \quad 2S = \mu [G'']^2 + 2 \Omega^2 T - \mu \Omega^2 [G']^2 + \Omega' \times \sigma \Omega' + 2 \Omega' \wedge \Omega \times M.$$

Si dans la relation (1) nous posons $O'' = O$ (O fixe ou animé d'une vitesse constante en grandeur et en direction), nous avons

$$(*) \quad 2S = \Omega^2 . \Omega \times \sigma \Omega + \Omega' \times \sigma \Omega' + 2 \Omega' \wedge \Omega \times \sigma \Omega.$$

En posant, dans (2), $O' = O$ (O fixe), on a la formule

$$(*) \qquad 2S = 2\Omega^2 . T^2 + \Omega' \times \sigma\Omega' + 2\Omega' \wedge \Omega \times \sigma\Omega.$$

Ces deux relations particulières (*) se trouvent dans une Note [1] de M. Platrier sur l'énergie d'accélération d'un solide mobile autour d'un point fixe.

L'interprétation des formules (1), (2), (3), (4) est évidente et elles permettent aisément le calcul numérique.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Recherches sur l'onctuosité des huiles minérales de graissage.* Note [2] de M. **Jean-Jacques Trillat** et de Mlle **Renée Vaillé**, présentée par M. Maurice de Broglie.

Nous avons décrit [3] une méthode permettant d'évaluer l'adsorption des composés actifs contenus dans une huile de graissage au contact de métaux. Les expériences effectuées avec de l'huile de paraffine pure contenant des quantités variables d'acide oléique montrent d'une façon indiscutable que les molécules possédant un moment électrique permanent (acide oléique) sont adsorbées sélectivement par des surfaces métalliques, et permettent d'évaluer la grandeur de cette adsorption.

Nous avons complété ces essais en faisant passer de l'huile de paraffine activée par de l'acide oléique sur des surfaces diverses (papier, mèches de coton, surfaces métalliques variées) ; d'autre part, nous avons appliqué ces résultats à l'étude et au contrôle d'huiles de graissage techniques.

A. Si l'on fait passer une quantité déterminée d'huile de paraffine contenant par exemple 1/3000 d'acide oléique sur un papier filtre ordinaire, on constate, d'après les courbes obtenues en mettant l'huile en contact avec de l'eau pure avant et après la filtration, que presque tout l'acide oléique est retenu par le papier; la comparaison avec la courbe d'étalonnage [voir Note précédente [4]] montre que la concentration en acide est passée de 1/3000 à 1/20000. Ce résultat permet de calculer la quantité d'acide retenu par le papier, et se confirme rigoureusement pour d'autres concentrations;

---

(1) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1405.
(2) Séance du 29 juin 1936.
(3) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 2134.
(4) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1332.

connaissant la section de la molécule d'acide oléique (déterminée par les Rayons X ou par des mesures d'étalement sur l'eau), il devient ainsi possible de calculer la surface de l'adsorbant cellulose (figure 1), en supposant la couche d'adsorption monomoléculaire.

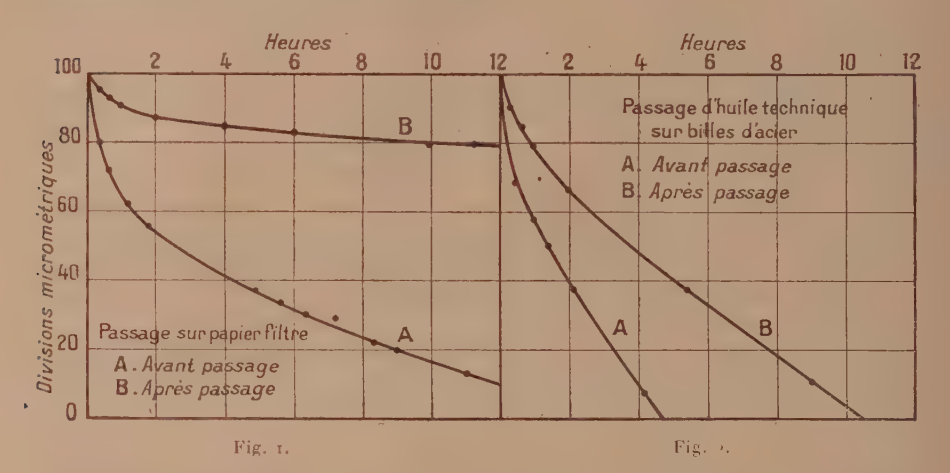


Fig. 1. Fig. 2.

Ainsi donc la simple filtration modifie d'une façon profonde la constitution moléculaire d'une huile et lui enlève la plus grande partie de ses constituants actifs, qui sont justement les plus importants pour l'onctuosité.

Un résultat analogue est obtenu avec du coton de verre; on observe que la plus grande partie des molécules d'acide oléique sont adsorbées dans les premières minutes du contact. Enfin on peut faire les mêmes observations si l'on fait filtrer l'huile activée à travers une mèche de coton (cas du graissage par mèche). Ces diverses expériences, jointes à celles effectuées avec les surfaces métalliques, montrent donc d'une façon définitive que ce qui s'adsorbe, ce sont bien les *seules molécules d'acide oléique*, fixées sélectivement à la surface de l'adsorbant.

B. Il en est de même pour une huile minérale technique, constituée par un mélange mal défini de molécules actives et inactives. Dans ce cas, ce sont les molécules douées d'un moment électrique permanent (carbures non saturés, acides gras, etc.) qui se fixeront sur la surface adsorbante, métal ou autre.

Ceci a été vérifié en prenant une huile du commerce couramment utilisée pour le graissage des moteurs d'automobile. Si cette huile passe sur des surfaces métalliques (billes d'acier par exemple), la comparaison des

courbes obtenues avant et après passage sur le métal permet non seulement de caractériser le lubrifiant neuf, mais encore de mesurer son activité que l'on peut exprimer en acide oléique, comme on a coutume de le faire dans les déterminations de l'acidité organique (*fig.* 2).

Il est certain que cette méthode est susceptible de rendre des services pour l'identification et le contrôle des huiles de graissage; elle permet également d'étudier des modifications non décelables par les autres procédés, et résultant de l'altération en service, de l'action du vieillissement naturel ou artificiel, etc.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'électrolyse de solutions de sels de titane.* Note (1) de Mme **H. Emmanuel-Zavizziano** et de M. **M. Haïssinsky**, présentée par M. Paul Langevin.

L'électrolyse de solutions aqueuses du titane a été peu étudiée (2). On sait seulement que les composés de Ti^{IV} peuvent être réduits (3) sous l'action du courant pour donner les composés correspondants de Ti^{III}, et que l'on obtient (4), avec une cathode de Hg et de très fortes densités de courant, un amalgame de Ti.

Nous avons trouvé que l'électrolyse des composés de Ti peut fournir des produits très différents, qui dépendent surtout de la composition du milieu, de la nature de la cathode et de l'atmosphère gazeuse dans laquelle on opère.

Les solutions que nous avons utilisées ont été préparées par fusion de TiO^2 avec du bisulfate de soude. Le produit de la fusion a été repris avec une quantité d'eau telle que la solution contenait 1^{mg} de TiO^2 par centimètre cube et était faiblement acide (de l'ordre de 0,1 *n*). L'anode était, dans toutes nos expériences, en platine; la densité du courant cathodique généralement voisine de 1 milliamp/cm². Sauf indication contraire,

---

(1) Séance du 6 juillet 1936.

(2) Voir notamment les *Traités de Chimie inorganique* de Mellor (1927) et de Pascal (1932), *Électrochimie* de Foerster (1923), *Elektrometallurgie* de R. Müller (1932) et *Electrolitic Oxidation and reduction* de Glasstone et Hickling (1935), etc.

(3) Une étude quantitative de cette réduction a été faite par B. Diethelm et F. Foerster, *Z. Phys. Chem.*, 62, 1908, p. 129.

(4) R. Groves et A. S. Russell, *J. Chem. Soc. London*, 1931, p. 2805.

les solutions étaient agitées par un lent courant d'air. Voici nos résultats :

1° Avec une cathode en Au ou Ag amalgamé, on observe un lent jaunissement de la solution, dont l'intensité augmente avec le temps. Si l'on sépare les deux compartiments, cathodique et anodique, par un diaphragme de kaolin poreux et si l'on fait barboter de l'oxygène dans le compartiment cathodique, la solution devient jaune-orangé, couleur caractéristique des solutions de l'acide pertitanique qu'on obtient habituellement par addition de H^2O^2 aux solutions acides de Ti^{IV}. Au bout de quelques heures, pratiquement tout le titane de la solution est péroxydé. Un résultat analogue est obtenu avec une cathode de Pt. On sait que l'oxygène, dans les conditions d'électrolyse décrites, réagit avec l'hydrogène naissant à la cathode pour former H^2O^2.

2° Avec une cathode de Pb, la solution, généralement, jaunit au début, puis se décolore et peut finalement, suivant les conditions de l'acidité et du courant qui seront précisées ultérieurement, prendre la couleur violette des composés de Ti^{III}, ou bien la solution reste incolore, mais l'anode se recouvre d'un léger dépôt de péroxyde brun orangé, insoluble dans NO^3H concentré, soluble dans $NO^3H + H^2O^2$.

3° Avec une cathode en zinc, le titane est précipité au fond du récipient électrolytique sous forme d'un composé basique de Ti^{IV} pourvu que l'acidité de la solution ne soit pas suffisamment élevée pour attaquer fortement la cathode. Remarquons d'ailleurs que l'accentuation de la tendance des composés de Ti à s'hydrolyser sous l'action du courant est générale pour toutes les solutions très peu acides de Ti, indépendamment des conditions d'électrolyse.

4° Enfin, si la solution sulfurique initiale est additionnée de quelques gouttes d'une solution de FH à 40 pour 100 (le précipité qui se forme disparaît par chauffage au bain-marie), neutralisée (au tournesol) aussi exactement que possible par NH^4OH et électrolysée avec une cathode de Pb, celle-ci se recouvre d'une couche noire qui blanchit plus ou moins rapidement à l'air en absorbant de l'oxygène. Ce dépôt décompose lentement l'eau froide, rapidement l'eau chaude ou acidulée par SO^4H^2 avec un dégagement gazeux; il réduit le permanganate et les sels ferriques. Si l'on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution aqueuse du dépôt, celle-ci devient bleue, puis se décolore et se trouble rapidement en donnant un précipité d'hydroxyde. Les résultats sont qualitativement les mêmes si l'on opère dans une atmosphère d'hydrogène. Ces données permettent de conclure que le dépôt est constitué, tout au moins en majeure partie, par le mono-

xyde TiO. On sait que jusqu'à aujourd'hui celui-ci n'a été préparé que par voie thermique, à l'aide d'opérations assez délicates.

En conclusion, l'électrolyse de solutions aqueuses de Ti^{IV} permet, suivant les conditions, de préparer des composés de Ti^{II}, Ti^{III}, Ti^{IV} et de l'acide pertitanique.

SPECTROSCOPIE. — *Absorption optique des vapeurs du dichlorure et de l'oxychlorure de tellure.* Note [1] de M. **Michel Kantzer**, présentée par M. Charles Fabry.

Dichlorure $TeCl^2$. — Préparé par attaque directe du chlore sur le tellure et purifié à l'abri de l'air par distillation fractionnée sous pression réduite, le dichlorure ne présente pas l'absorption continue découverte par R. S. Sharma [2]. Son spectre d'absorption se compose de bandes régulièrement espacées dont la largeur moyenne est de 10 Å. Ces bandes ne sont pas celles de Wüllner [3].

Différents clichés relatifs à la même vapeur évoluant à volume constant entre 400 et 500° n'ont révélé aucune variation de l'intensité des bandes. L'addition d'argon en proportions variant de 0 à 60 pour 100 ne produit pas d'effet.

Spectre d'absorption du dichlorure de tellure. — La région étudiée s'étend de 3500 Å à 6500 Å. Les nombres correspondent au minimum de noircissement de la plaque photographique.

3500 Å *à* 3960 Å. *Transparence pour les épaisseurs et les températures utilisées* (10^{cm} *à* 500°).

Bandes.

3960	3978	4010	4035	4062	4080
4105	4132	4160	4195	4224	4265
4290	4330	4358			

Au delà, transparence.

Oxychlorure $TeOCl^2$. — L'existence d'un oxychlorure de tellure a été mise en doute [4]. On peut lever cette incertitude par la méthode

[1] Séance du 6 juillet 1936.

[2] *Bull. Acad. Sciences Allahabad*, 1, 1931, p. 19.

[3] *Handbüch der Spektroscopie*, 3, p. 372.

[4] Parker-Robinson, *J. Chem. Soc.*, 133, 1928, p. 2853.

d'absorption suivante. En envoyant de l'oxygène dans la vapeur du dichlorure de tellure à 350° on observe la disparition des bandes de $TeCl^2$ et l'apparition de bandes nouvelles, de fréquences plus faibles, différant elles aussi des bandes de Wüllner. Ce nouveau spectre est celui de l'oxychlorure de tellure.

En effet, la vapeur chargée d'oxygène refroidie brutalement fournit un mélange cristallin de bioxyde TeO^2 et de paillettes brunes signalées par Ditte ([1]). Ces paillettes correspondent à la formule $TeOCl^2$, oxychlorure tellureux.

On ne doit pas envisager qu'il se forme en même temps un oxychlorure tellurique. En effet la comparaison du spectre d'absorption des vapeurs de dichlorure additionnées d'oxygène, avec les spectres des oxychlorures homologues [chlore ([2]) soufre, chrome] ne révèle aucune analogie.

Spectre d'absorption de l'oxychlorure de tellure. — L'étude est faite dans les mêmes conditions que la précédente.

3500 Å à 5015 Å. Transparence.
Bandes : 5015, 5110, 5200, 5300, 5380, 5450, 5545, 5645, 5750.
Au delà, transparence.

SPECTROSCOPIE. — *Description d'un spectromètre enregistreur à réseau, son emploi pour la détermination des spectres d'absorption de dérivés benzéniques dans la région de* 3000 cm^{-1}. Note ([3]) de MM. **Pierre Lambert** et **Jean Lecomte**, présentée par M. Aimé Cotton.

Spectromètre. — Le réseau R, qui a été tracé par les soins de M. R. W. Wood, comporte environ 80 traits au millimètre (type échelette). Les spectres visibles les plus intenses sont ceux des 5e, 6e et 7e ordres, ce qui rend ce réseau particulièrement apte à l'étude de la région de 3000 cm^{-1}. Les radiations venant de la source (lampe Nernst) (*fig.* 1), entrent par la fente F; puis, rendues parallèles par le miroir concave C, et réfléchies par le miroir plan M_1, elles sont diffractées par le réseau R. Les spectres se forment sur le récepteur P (pile thermoélectrique de Moll dans le vide) par l'intermédiaire du miroir plan M_2 et du miroir concave C_2. Grâce aux

---

(1) *Comptes rendus,* 83, 1876, p. 336-446.
(2) Kantzer, *Comptes rendus,* 202, 1936, p. 209.
(3) Séance du 29 juin 1936.

miroirs M_1 et M_2, percés d'un trou en leur centre, les miroirs C_1 et C_2 peuvent être utilisés sous une incidence presque normale, ce qui diminue les aberrations. Toutes les parties du spectromètre sont fixes, sauf le réseau [dispositif analogue à celui de R. B. Barnes ([1])]. Le courant de la pile

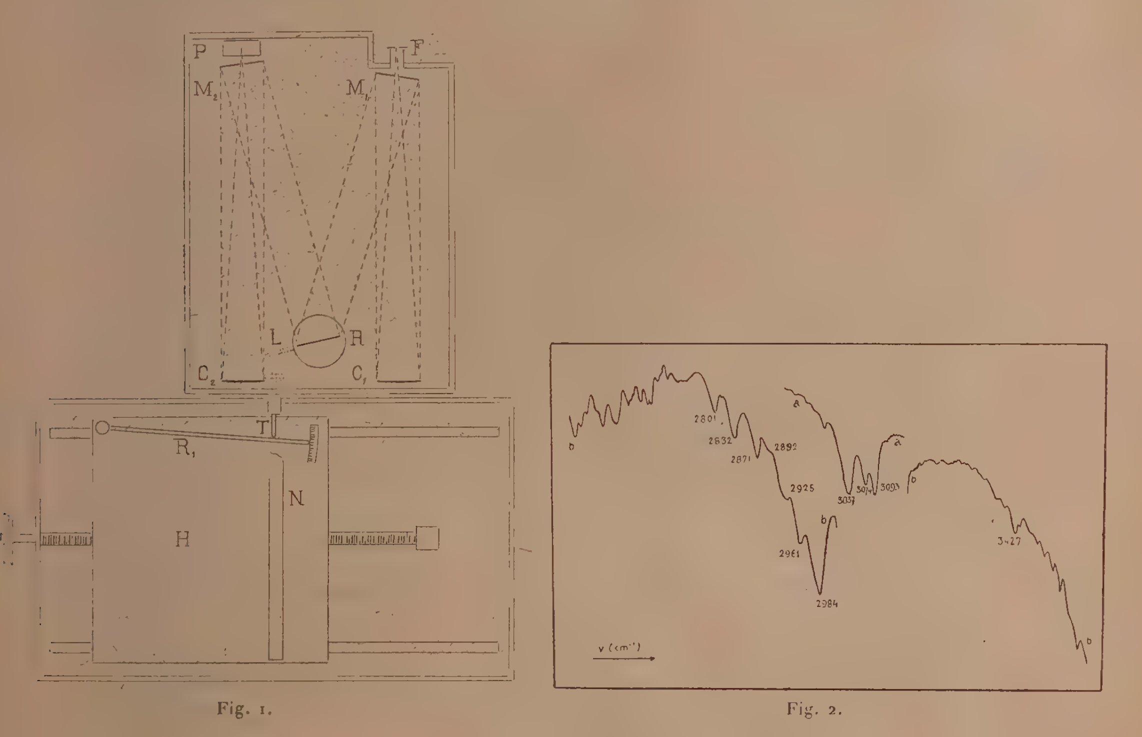


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma du spectromètre enregistreur.

Fig. 2. — Enregistrements relatifs au benzène (sous $0^{mm},01$ courbe *a*; sous $0^{mm},4$ courbe *b*).

thermo-électrique est amplifié au moyen d'un thermo-relai de Moll et Burger, utilisant un galvanomètre primaire du type *Moll original* et un galvanomètre secondaire de Zernicke du type Zc.

Enregistreur. — Un papier photographique sensible, porté par le chariot H (*fig.* 1), reçoit, par l'intermédiaire du miroir N (placé au-dessus du chariot), le spot du galvanomètre en liaison avec la pile P. Ce chariot, mis en mouvement par une vis actionnée au moyen d'un moteur électrique

([1]) *Phys. Rev.*, 2e série, 35, 1930, p. 1524, et 36, 1930, p. 296.

démultiplié, en avançant, pousse, par l'intermédiaire de la came R, la tige T et fait ainsi tourner le réseau R au moyen du levier L. Comme il n'y a aucun retard possible dans cette rotation, pour chaque position du chariot, la pile P reçoit des radiations d'une longueur d'onde parfaitement définie. Dès lors, la simultanéité des deux mouvements perpendiculaires entre eux, avance du chariot et élongation du spot, conduit à la courbe représentant l'intensité des radiations en fonction de la longueur d'onde. L'inclinaison variable de la came R_1 permet d'explorer plus ou moins rapidement le spectre.

Résultats. — En procédant par enregistrement, nous avons pu découvrir des raies qui nous auraient échappé dans des mesures visuelles et que Barnes n'avait pas indiquées. L'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique, qui se superpose à celle des substances, complique beaucoup les résultats (*fig.* 2). Un millimètre de l'enregistrement, en abscisses, correspond à une variation de fréquence de 4 cm^{-1} environ.

I. *Benzène et composés benzéniques monosubstitués.* — Les trois raies du benzène, très fortes et d'intensités comparables, que nous avons mesurées à 3093, 3074 et 3037 cm^{-1} (ces nombres diffèrent peu de ceux de Barnes et de Barnes et de Leberknight) se retrouvent, avec de légères modifications, dans les spectres du toluène, de l'éthyl-benzène et du propyl-benzène. Elles se déplacent vers de plus faibles fréquences, avec l'isobutyl et l'isoamyl-benzène. Pour les chloro, bromo et iodo-benzène, la raie médiane, qui se place vers 3050 cm^{-1}, possède une intensité très supérieure à celle des deux autres raies. Le benzène donne lieu, en outre, à d'autres maxima d'absorption, moins forts que les précédents, que nous avons trouvés à 2801, 2832, 2871, 2892, 2961 et 2984 cm^{-1} et dont beaucoup apparaissent dans les spectres des composés monosubstitués. Enfin il existe des maxima d'absorption très faibles entre 3150 et 3450 cm^{-1}, comme entre 2550 et 2750 cm^{-1}.

II. *Composés di et trisubstitués du benzène.* — L'aspect des spectres d'absorption est, en général, assez confus : les bandes étant beaucoup moins bien marquées que pour les composés précédents. Tout se passerait comme si un certain nombre de vibrations des dérivés monosubstitués étaient conservées, mais ne pouvaient plus s'effectuer librement. Les trois raies du benzène entre 3037 et 3093 cm^{-1} n'existent pas simultanément dans le spectre de chacun des xylènes et, dans le cas du mésitylène ou du pseudocumène, elles ont à peu près disparu.

En résumé : tous les composés benzéniques que nous avons étudiés pos-

sèdent, entre 2500 et 3700 cm^{-1}, des spectres d'absorption infrarouges des plus complexes. La comparaison avec les spectres Raman ne permet pas de les débrouiller, parce que toutes les vibrations des molécules ne donnent probablement pas naissance à des raies simultanément dans le spectre d'absorption et dans le spectre de diffusion.

RADIOCHIMIE. — *Étude du pouvoir fluorescent de quelques solutions fluorescentes excitées par les radiations ultraviolettes*. Note [1] de MM. **Augustin Boutaric** et **Jean Bouchard**, présentée par M. Jean Perrin.

Afin d'étudier la fluorescence des solutions produite par une excitation ultraviolette, nous avons fait construire un fluoromètre analogue à celui combiné antérieurement par Francis Perrin, mais dans lequel toutes les parties optiques destinées à concentrer le faisceau éclairant sur la solution sont en quartz ainsi que les faces de la cuve contenant la solution. La source excitatrice était constituée par une lampe en quartz à vapeur de mercure (modèle Gallois), dont le rayonnement était tamisé par un verre de Wood, la lumière de fluorescence étant observée à travers une solution de sulfate de cuivre destinée à arrêter les radiations rouges qui pourraient être diffusées par la solution.

Nos recherches ont porté sur les solutions de sulfate de quinine, d'esculine et d'acide β-naphtol-6-monosulfonique.

Si l'on admet pour représenter la variation, en fonction de la concentration, du pouvoir fluorescent Φ rapporté à l'unité de masse de la substance fluorescente, la loi de Francis Perrin :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-kc}, \qquad (1)$$

on obtient pour l'intensité $\mathcal{F}$ de la lumière de fluorescence renvoyée suivant la direction du faisceau incident par unité de surface d'une cuve d'épaisseur H éclairée normalement :

$$\mathcal{F} = \mathcal{I} \frac{\Phi_0 c e^{-kc}}{\alpha + \beta} [1 - e^{-(\alpha+\beta)H}],$$

α représentant le coefficient d'absorption moyen de la solution pour les radiations excitatrices et β le même coefficient pour les radiations de

(1) Séance du 6 juillet 1936.

fluorescence. Les radiations excitatrices ultraviolettes étant fortement absorbées par la plupart des solvants, notamment par l'eau, le coefficient α est de la forme $a + a_0 c$, le terme a relatif au solvant étant toujours d'un ordre de grandeur nettement supérieur à celui de a_0 en sorte que pour les solutions peu concentrées le terme $a_0 c$ est petit par rapport à a. En ce qui concerne les radiations de fluorescence du domaine visible le coefficient d'absorption propre du solvant apparaît au contraire comme négligeable et le coefficient d'absorption β de la solution peut être considéré comme sensiblement proportionnel à la concentration $c (\beta = b_0 c)$. Pour les épaisseurs H qui ne sont pas trop faibles, le terme exponentiel peut être considéré comme négligeable par rapport à l'unité, quel que soit c, à cause de la valeur élevée du coefficient a. L'expression de $\mathcal{F}$ se réduit alors à

$$(2) \qquad \mathcal{F} = \mathcal{I} \frac{\Phi_0 c e^{-kc}}{a + (a_0 + b_0) c}.$$

Le coefficient angulaire de la tangente à la courbe représentant $\log \mathcal{F}/c$ en fonction de c est :

$$(3) \qquad m = -\frac{a_0 + b_0}{a + (a_0 + b_0) c} - k.$$

La valeur absolue de ce coefficient apparaît comme très voisine de k dans un large intervalle de concentration, ce que confirment les mesures faites : les courbes représentant $\log \mathcal{F}/c$ en fonction de c sont rectilignes pour un intervalle de concentrations compris entre environ 1 et 20^g par litre; les points figuratifs se placent au-dessus de la droite pour des concentrations inférieures à 1^g par litre, le coefficient angulaire de la courbe allant alors en augmentant en valeur absolue conformément aux prévisions tirées de la formule (3) qui rend compte des résultats jusqu'aux concentrations au-dessous desquelles les mesures perdent toute précision.

Le tableau suivant donne les valeurs de $1/k$ fournies par l'inverse du coefficient angulaire de la partie rectiligne de la courbe représentant $\log \mathcal{F}/c$ en fonction de c pour le sulfate de quinine (A) et pour l'acide β-naphtol-6-monosulfonique (B).

A.

pH...........	1,00	1,41	2,00	2,72	3,82	4,39
$1/k$...........	2,13	2,89	3,62	3,85	4,88	5,80

B.

pH...........	14,00	13,10	12,00	11,20	10,10	8,90
$1/k$...........	1,10	1,35	2,09	2,96	3,41	4,42

La fluorescence de l'esculine ne variant pas sensiblement avec le pH a été étudiée seulement pour pH = 6,7; on obtient ainsi $1/k = 1,02$.

Comme nous l'établirons dans un Mémoire plus étendu qui sera publié ailleurs, les diverses particularités expérimentales de la fluorescence des solutions sous l'influence d'une excitation ultraviolette s'interprètent dans tous les détails en admettant pour représenter la variation du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration la loi de Francis Perrin.

RAYONS X. — *Étude des spectres* L *d'émission et d'absorption du rhénium* (75) I. Note de Mlle **Yvette Cauchois**, présentée par M. Jean Perrin.

L'observation des principales raies d'émission L du rhénium a permis d'affirmer l'existence de cet élément et de guider les opérations chimiques qui ont conduit à son isolement [1]. Depuis lors, à ma connaissance, seuls, deux auteurs ont tenté de donner une mesure fine de ce spectre [2].

J'ai analysé l'ensemble du spectre L d'émission du rhénium métallique à l'aide du même dispositif expérimental que pour les spectres L des autres éléments lourds que j'ai récemment étudiés [3] : spectrographe à quartz courbé de 40^{cm} de diamètre; dispersion, environ 5 u. x./mm.

Avant d'aborder la mesure des nombreuses raies faibles visibles sur mes clichés, il m'a semblé nécessaire de déterminer avec précision les longueurs d'onde des principales émissions de diagramme. Cette détermination a été faite par rapport aux raies fortes des spectres K des éléments suivants : Br, Se, As, Zn, Cu, Ni, Co et L du tungstène (les valeurs admises sont celles tabulées dans le Traité de Siegbahn).

Afin de calculer avec précision les niveaux caractéristiques, encore mal connus du rhénium (dont la connaissance m'était d'ailleurs nécessaire pour l'identification de différentes émissions faibles observables dans mes spectres), j'ai refait une détermination soignée des longueurs d'onde des discontinuités d'absorption L du métal, par rapport aux références citées

---

(1) Berg et Tacke, *Naturwiss.*, **13**, 1925, p. 571.

(2) Beuthe, *Zts. f. Phys.*, **46**, 1928, p. 873; **50**, 1928, p. 762; Wennerlöf, *Ark. Mat. Astr. o. Fysik* (A), **22**, n° **8**, 1930, p. 1.

(3) Y. Cauchois, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 1194; **200**, 1935, p. 1314; **201** 1935, p. 598; **201**, 1935, p. 721; **202**, 1936, p. 2068.

plus haut. Beuthe avait fait le pointage sur le minimum de noircissement et non, comme il est actuellement d'usage, sur le point d'inflexion de la courbe photométrique de noircissement relative à chaque discontinuité; ses nombres devaient donc être trop faibles. Mes clichés L_{III} et L_{II} montrent vers les courtes ondes chacune une raie d'absorption dont je donne aussi la mesure et auxquelles se rapportaient sans doute les valeurs de Beuthe.

Tableau I.

	λ u. x d'après			ν/R d'après
Émission.	Beuthe.	Wennerlöf.	l'auteur.	l'auteur.
L_I M_{II} : β_4..........	1256,3	–	1256,60	725,19
M_{III} : β_3..........	1217,6	–	1217,81	748,285
N_{II} : γ_2..........	1029,9	–	1030,25	884,51
N_{III} : γ_3..........	1023,6	–	1024,06	889,86
O_{II} : γ'_4..........	991,0	–	991,30	919,27
O_{III} : γ_4..........	991,0	–	990,45	920,06
L_{II} M_I : η..........	1370,6	–	1370,60	664,87
N_I : γ_5..........	1091,2	–	1091,65	834,76
O_I : γ_8..........	–	–	1041,84	874,67
M_{IV} : β_1..........	1235,9	1236,03	1236,03	737,255
N_{IV} : γ_1..........	1058,7	–	1058,81	860,654
O_{IV} : γ_6..........	1034,4	–	1034,92	880,52
L_{III} M_I : l..........	1627,3	–	1627,21	560,02
N_I : β_6..........	1248,1	–	1248,46	729,91
O_I : β_7..........	1183,3	–	1183,71	769,84
M_{IV} : α_2..........	1440,7	1441,0	1440,96	632,404
M_V : α_1..........	1429,8	1429,97	1429,97	637,265
N_{IV} : β_{15}..........	1205,7	–	1205,71	755,79
N_V : β_2..........	1203,8	1204,1	1204,15	756,774
$O_{IV,V}$: β_5..........	1174,7	–	1174,80	775,68
L_I M_{IV} : β_{10}..........	1169,8	–	1169,74	779,04
M_V : β_9..........	1162,4	–	1162,48	783,90
Absorption.		Sanström (¹).		
L_I....................	987,1	987,3	987,52	922,79
L_{II}....................	–	1035,4	1034,73	880,68
Raie blanche L_{II}.......	1034,0	–	1034,33	881,02
L_{III}....................	–	1175,5	1174,63	775,79
Raie blanche L_{III}.......	1173,8	1172,7	1174,05	776,18

(¹) *Zts. f. Phys.*, 65, 1930, p. 632.

Dans le Tableau II on trouvera les fréquences des niveaux, calculées à partir des fréquences des raies d'émission et de la discontinuité L_{III} rapportées au Tableau I. La précision est sans doute supérieure à 0,1ν/R.

Tableau II. — *Fréquences des niveaux du rhénium* (*en* ν/R).

L_I....	922,43	M_I....	215,77	N_I......	45,88	O_I......	5,96
L_{II}....	880,64	M_{II}...	197,24	N_{II}.....	37,92	O_{II}......	3,16
L_{III}...	775,92	M_{III}...	174,15	N_{III}....	32,57	O_{III}......	2,37
		M_{IV}...	143,93	N_{IV}....	19,99	$O_{IV,V}$....	0,11
		M_V....	138,53	N_V.....	19,02		

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la forme du spectre continu β du radium* E. Note (¹) de M. **Marcel Lecoin**, transmise par M. Jean Perrin.

J'ai repris l'étude de la forme du spectre continu β du Ra E au moyen de la chambre de Wilson placée dans un champ magnétique en m'attachant particulièrement à la partie de la courbe dont l'énergie est inférieure à 500 électrons/kilovolts.

La forme du spectre continu du RaE présente, en effet, une grande importance particulièrement dans la région des faibles énergies pour la vérification des théories de Fermi et d'Ulenbeck Konopinski sur le rayonnement β. Or il n'existe actuellement aucune donnée obtenue par la méthode de Wilson entre les énergies 20 et 300 ekV : Richardson (²) a travaillé sur des énergies inférieures à 20 ekV, et Terroux (³) et Champion (⁴) ne donnent la forme du spectre qu'à partir de 300 ekV. D'autre part, deux auteurs (⁵) ont donné récemment un spectre continu du RaE obtenu par la méthode dite des coïncidences, les résultats donnés par chacun de ces auteurs étant très différents.

J'ai utilisé pour cette étude la méthode précédemment décrite (⁶) : il est possible de mesurer avec précision des rayons β d'énergie supérieure à 50 ek V en utilisant le stéréocomparateur de Pulfrich.

(¹) Séance du 29 juin 1936.

(²) *Proc. Royal Society*, **147**, 1934, p. 442.

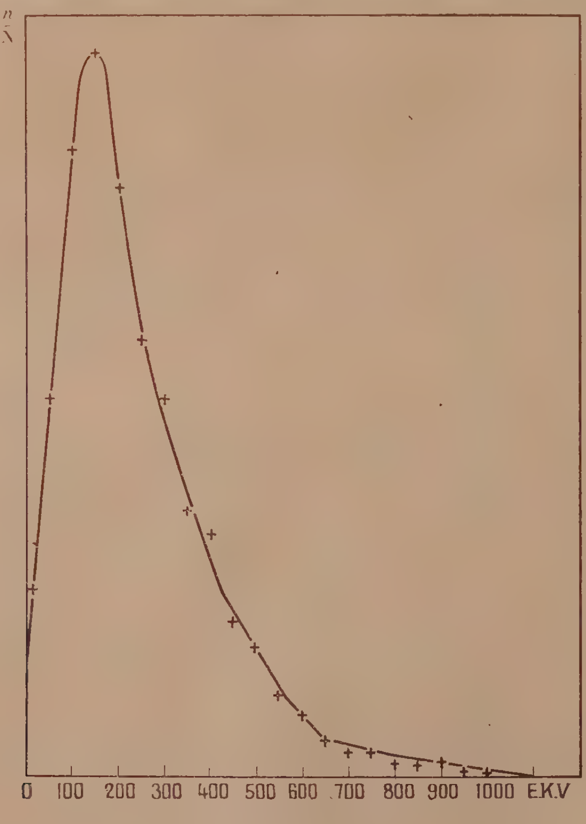
(³) *Proc. Royal Society*, **131**, 1931, p. 90.

(⁴) *Proc. Royal Society*, **134**, 1932, p. 672.

(⁵) Alichanow, Alichanian et Pzelepow, *Nature*, **137**, 1936, p. 314; Scott, *Physical Rewiew*, **48**, 1935, p. 39.

(⁶) Lecoin, *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 405.

Le RaE utilisé préparé à partir de 20^kg de nitrate de plomb radioactif par la méthode de Foucaud [1] et purifié une seconde fois par dépôt électrolytique sur nickel a été trouvé parfaitement exempt de toute impureté radioactive autre que le polonium. On le débarrasse ensuite de ce dernier corps par agitation pendant plusieurs heures avec des lames d'argent successives. Une faible partie du RaE était ensuite déposée sur une feuille



Spectre continu β du Ra E.

d'Al de 2/1000e d'épaisseur et placée au centre de la chambre de Wilson; vingt rayons β environ étaient ensuite photographiés à chaque détente et répartis en deux groupes suivant qu'ils avaient ou non traversé la feuille d'Al.

---

(1) *Journal de Chimie physique*, 29, 1932, p. 479.

Deux séries de clichés ont été faites, la première avec un champ de 600 gauss, le second de 400 gauss environ afin de s'assurer que le nombre d'électrons comptés comme ayant une énergie inférieure à 100 ekV était le même dans chaque cas : aux erreurs près les statistiques correspondent exactement et il est possible de les réunir en une seule portant sur 1700 rayons n'ayant pas traversé l'Al.

La figure 1 représente le spectre continu du Ra E ainsi obtenu, il s'écarte très notablement des formes trouvées par la méthode dite des coïncidences. L'énergie moyenne se trouve être $2,5.10^5$ eV en désaccord avec l'énergie de $3,5.10^6$ eV indiquée par Ellis et Wooster [1]. Enfin la probabilité d'émission pour les faibles énergies paraît être faible, en désaccord avec les théories de Fermi et de Uhlenbeck, mais en bon accord avec le résultat déjà indiqué par Richardson.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le rayonnement secondaire émis sous l'action des neutrons*. Note [2] de M. **Charles Haenny**, présentée par M. Jean Perrin.

Un certain nombre d'éléments émettent sous l'action des neutrons ralentis un rayonnement dont l'intensité peut varier comme la section efficace, dans de grandes limites d'un élément à l'autre. L'énergie ainsi émise équivaut à la perte de masse du neutron dans tous les cas de capture non accompagnée de l'émission d'une particule. L'atome nouveau formé par cette réaction d'addition est un isotope de l'élément irradié. D'après nos expériences, la perte de masse du neutron peut excéder notablement la valeur moyenne admise de 0,008 unité de masse.

Nous avons constaté qu'en plus des éléments déjà signalés, le gadolinium irradié par des neutrons lents était susceptible de donner un rayonnement gamma très intense. Nous avons mesuré l'absorption dans le plomb de ce rayonnement ainsi que de ceux émis dans les mêmes conditions par le chlore, le cadmium, l'or et le mercure. Les courbes obtenues non seulement correspondent à des énergies différentes dans chaque cas, mais peuvent en plus être d'allure très différente.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un seul compteur en acier à

(1) *Proc. Royal Society*, **117**, 1927, p. 109.

(2) Séance du 6 juillet 1936.

paroi très mince de $0^{mm},05$, de 80^{mm} de haut et de 12^{mm} de diamètre, en faisant usage d'une source, Rn + Be, de 100 à 300^{mc} entourée de 25^{cm} de plomb. Le compteur a été placé au centre d'une cavité pratiquée dans un cube de paraffine aux parois épaisses de 5^{cm}. L'une des faces de ce cube était adossée à l'une des faces du cube de plomb.

Nous avons donné au corps absorbeur des neutrons et émetteur de la radiation secondaire la forme d'un cylindre, de diamètre assez petit pour qu'il puisse être introduit dans la cavité du bloc de paraffine. Le compteur étant à son centre, il restait suffisamment d'espace libre pour l'entourer de cylindres de plomb de différentes épaisseurs, destinés à absorber la radiation secondaire émise. Ces épaisseurs sont portées en abscisses dans les graphiques suivants, le nombre d'impulsions par minute étant marqué en ordonnées. Le rayonnement gamma émis par le plomb sous l'action des neutrons ralentis est d'intensité suffisamment faible pour que l'on puisse sans difficulté négliger les variations qu'il peut subir du fait de la présence d'un absorbeur de neutrons.

Nous avons utilisé une tôle de 1^{mm} d'épaisseur pour le cadmium et de $0^{mm},3$ pour l'or. Nous nous sommes servis de NH^4Cl, de Gd^2O^3, et de HgO en poudre, pour le Cl, le Gd et le Hg. Ces produits étaient contenus entre deux cylindres coaxiaux dont le plus petit était en cellophane. Les épaisseurs ainsi réalisées étaient généralement de 3^{mm} environ et de 10^{mm} pour les mesures représentées par la courbe pointillée de la figure 4.

Les conditions expérimentales ne permettent guère de déduire l'énergie du rayonnement gamma du coefficient d'absorption. On peut mieux le faire d'après la position des maxima correspondant à la saturation. La valeur ainsi déterminée dans le cas du chlore s'accorde avec celle déjà donnée de 6 Mev. (1). Il semble de même qu'il faille attribuer au gadolinium l'émission de quanta de 7 à 8 Mev. Nos mesures sur le cadmium peuvent s'accorder avec l'existence d'une composante dure de l'ordre de 10 Mev. L'absence d'un effet de saturation et la présence d'une composante molle pourrait résulter d'une émission électronique produite par conversion interne (2).

La courbe en trait plein relative au mercure peut s'interpréter à la faveur des nombreux isotopes de cet élément en admettant deux modes de cap-

---

(1) Rasetti, *Z. für Physik*, 97, 1935, p. 64.

(2) Herszfinkiel et Wertenstein, *Nature*, 137, 1936, p. 106; Kikuchi, Aoki et Husimi, *Nature*, 137, 1936, p. 186.

ture. Le rayonnement comprend une composante molle et une autre de plus de 15 Mev. Si le maximum résulte comme pour l'or d'une absorption par résonance dans une couche très mince (¹), l'influence de l'épaisseur

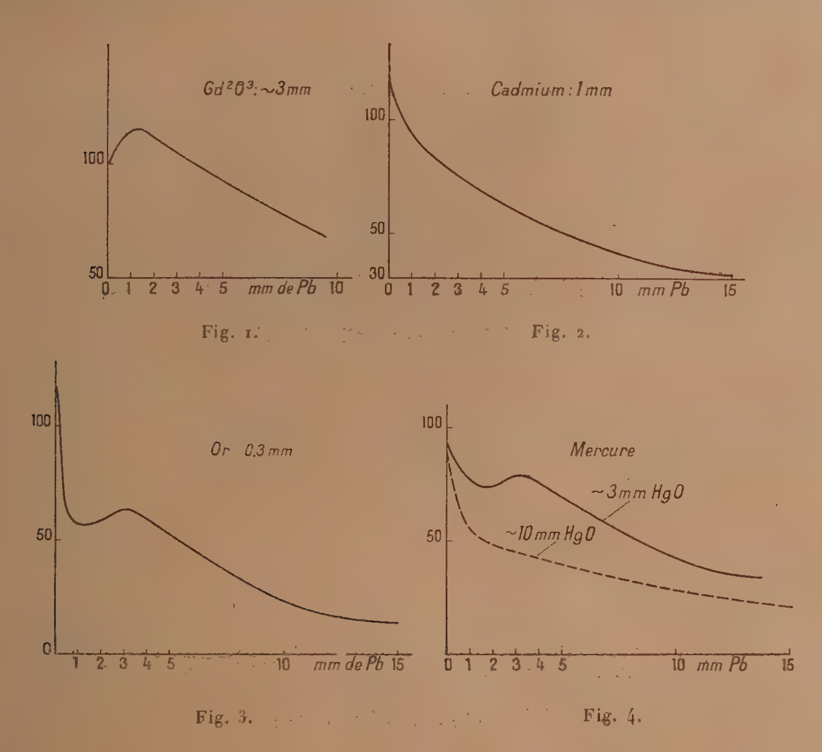


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4.

de l'émetteur s'explique simplement comme un décalage de l'origine sur l'axe des abscisses. Le rayonnement sortant est autrement dit en équilibre. L'intensité de la source n'était pas la même dans les deux cas.

Il reste quelques difficultés à comprendre la courbe relative à l'or si, dans cet élément, il ne faut vraiment considérer que l'isotope 197 (²). Peut-être faudrait-il alors faire intervenir deux sauts énergétiques et admettre que la composante molle est un rayonnement électromagnétique de faible énergie.

(¹) Frisch, Hevesy et Mc Kay, *Nature*, 137, 1936, p. 149.

(²) Dempster, *Nature*, 136, 1935, p. 65; et Sunao, Imanishi, *Nature*, 136, 1935, p. 476.

SYNTHÈSE ATOMIQUE. — *Sur quelques périodes courtes en radioactivité artificielle.* Note ([1]) de MM. **Maurice E. Nahmias** et **Robert J. Walen**, présentée par M. Jean Perrin.

En dehors des vérifications ayant trait à la loi de Sargent, l'étude des périodes des corps radioactifs permet de remarquer une certaine régularité de leur fréquence. En effet, en groupant en intervalles logarithmiques les périodes (électronique + positronique + β naturelle : environ une centaine), on observe une distribution de celles-ci ayant un maximum de 25 entre 10 et 100 minutes. Ceci pourrait correspondre soit au maximum d'une courbe quasi-gaussienne, soit au simple fait de la facilité d'observation dans une telle région. Il est donc intéressant de disposer d'un plus grand nombre de périodes et de vérifier les plus douteuses.

Nous avons essayé sans succès de déceler avec le dispositif de la roue ([2]), l'activité du lithium bombardé par neutrons. La réaction

$$^{7}Li + {}^{2}H \rightarrow {}^{8}Li + {}^{1}H, \qquad {}^{8}Li \rightarrow {}^{8}Be + e^{-}$$

avec une période ([3]) d'environ 0,5 secondes devrait également avoir lieu par capture de neutron. Ceci aurait été observé par MM. Knol et Veldkamp ([4]) avec un dispositif analogue au nôtre. Malheureusement leurs expériences n'étaient pas alternées et ne portaient que sur un seul sens de rotation de la roue. Dans notre expérience la roue avait 75^{cm} de diamètre. Un seul compteur était placé à l'opposé de la source qui était d'une intensité initiale de 550 mc (Rn + Be). La cible (Li^2O, 98 pour 100 et anhydre) était répartie suivant une bande circulaire de 5^{mm} d'épaisseur. Les expériences étaient faites alternativement avec la roue au repos et en mouvement, toutes les 15 minutes et pendant une durée de 24 heures. A l'arrêt on a observé une moyenne de $62,2 \pm 0,3$ et en marche à la vitesse de 100 t/m $62,6 \pm 0,3$ impulsions par minutes. Le calcul montre que, en général, l'effet mesuré est proportionnel à

$$\omega\left[\left(1 - e^{-\lambda\frac{\alpha}{\omega}}\right)\left(1 - e^{-\lambda\frac{\beta}{\omega}}\right)e^{-\lambda\frac{\theta}{\omega}}\frac{1}{1 - e^{-\lambda\frac{2\pi-\alpha}{\omega}}}\right],$$

([1]) Séance du 6 juillet 1936.

([2]) M. E. Nahmias et R. J. Walen, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 71.

([3]) Crane, Delsasso, Fowler et Lauritsen, *Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 887 et 971.

([4]) *Physica* (La Haye), 3, 1936, p. 145.

où ω est la vitesse angulaire, α l'angle moyen d'irradiation, β l'angle soustendu par le compteur et θ l'angle entre la source et le compteur. On voit que le régime d'activation maximum est atteint à partir de $\omega = 10\lambda$. L'effet était également négligeable avec le bras horizontal (M. E. Nahmias, *loc. cit.*) et une source de (RdAc + Be) équivalente à 130 mc de (Rn + Be).

Dans l'impossibilité d'observer pour le moment la période (Crane, *loc. cit.*) de 0,02 seconde du bore d'après

$$^{11}B + ^{2}H \rightarrow ^{12}B + ^{1}H, \qquad ^{12}B \rightarrow ^{12}C + e^{-}$$

qui doit être possible par capture de neutron, nous avons entouré un compteur en zinc ([1]) par un cylindre de bore constamment irradié par une source de (Po + Be) équivalente à 20 mc de (Rn + Be). Le compteur était séparé de la source par 5^{cm} de Pb; le tout était plongé dans 50^{kg} de paraffine.

Nous avons observé que le mouvement propre passe de 100 ± 1 à 109 ± 1 *i/m* en présence ([2]) du B. Des expériences sont en cours pour déterminer dans ce rayonnement ([3]) la part due à la radioactivité attendue.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des lois de combustion des poudres colloïdales.* Note ([4]) de MM. **Henri Muraour** et **Gabriel Aunis**, présentée par M. Georges Urbain.

Nous nous proposons de montrer que, dans la combustion en vase clos d'une poudre qui, d'après sa forme géométrique, doit brûler à surface d'émission constante, la vitesse d'accroissement de la pression ($\partial p/\partial t$) est à tout moment, sauf au début de la combustion, proportionnelle à la pression.

Mode opératoire. — On exécute dans une bombe du type Vieille, une série de tirs, à la même densité de chargement, avec une poudre tubulaire de $2^{mm},57$ d'épaisseur du type sans dissolvant (mélange de 66 pour 100 cotonpoudre, 25 pour 100 nitroglycérine et 9 pour 100 éthylcentralite). On fait

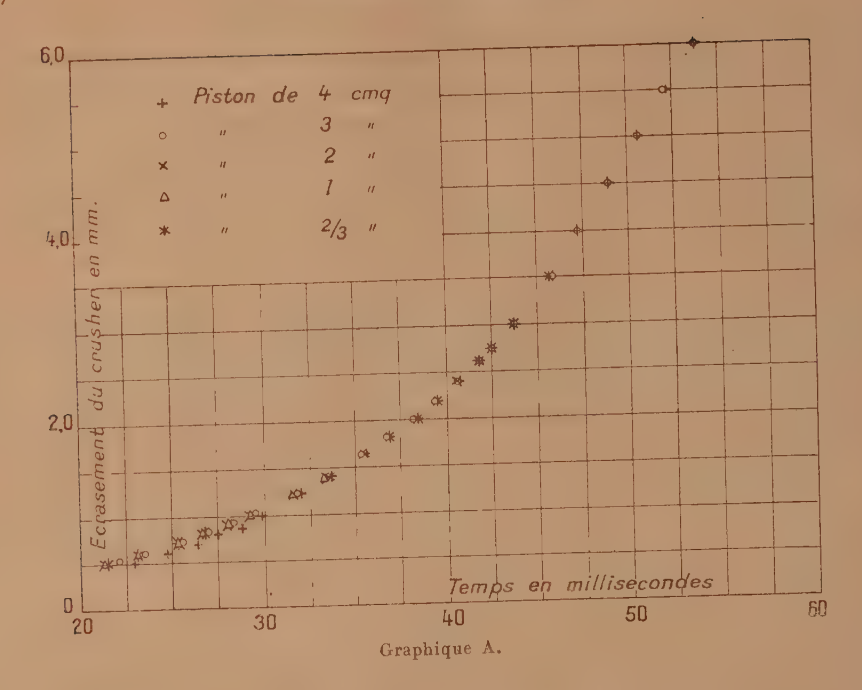
---

([1]) 1^{mm} d'épaisseur, 3^{cm} de long et 16^{mm} de diamètre. Le Zn n'est que très peu désintégrable par neutrons lents.

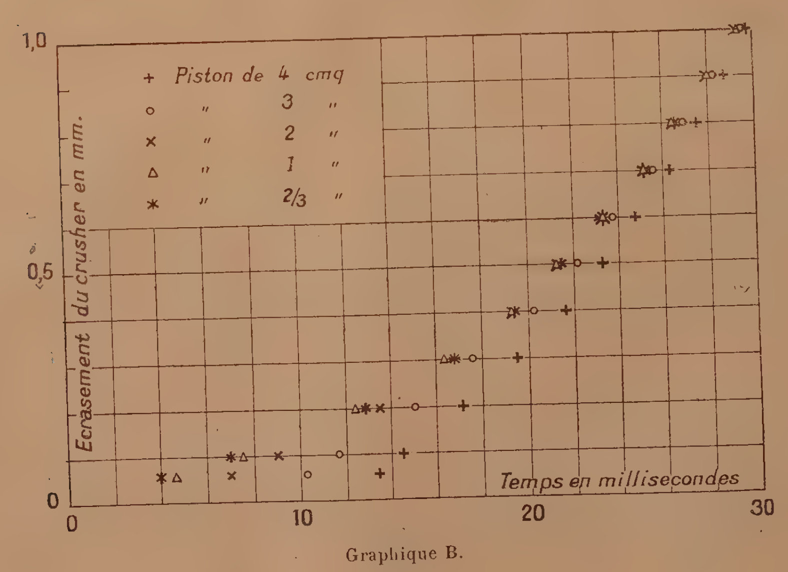
([2]) Par comparaison, dans les mêmes conditions avec le Cd on a 233 *i/m*. (30 séries alternées : I_0, avec B ou avec Cd). Ces effets doivent être augmentés de la diminution du mouvement propre du compteur lors de l'interposition de la cible.

([3]) Déjà signalé par Kikuchi, Oaki et Husimi (*Nature*, **137**, 1936, p. 745).

([4]) Séance du 29 juin 1936.



Graphique A.



Graphique B.

varier la surface du piston qui écrase le crusher de 13/8 en utilisant successivement des pistons de 2/3-1-2-3 et 4^{cm^2}.

La théorie indique que, si la vitesse d'accroissement de la pression est, à tout moment, proportionnelle à la pression, la vitesse d'écrasement du crusher, pour un intervalle donné d'écrasement, *doit être indépendante de la surface du piston utilisé*. Considérons en effet un petit écrasement du crusher s'effectuant avec le piston de 1^{cm^2} au moment où, dans la bombe, la pression passe de la valeur P à la valeur P'. En substituant au piston de 1^{cm^2} un piston de 2^{cm^2} nous devrions réduire de moitié la durée de l'écrasement, si cet écrasement se produisait à une même période de combustion de la poudre. En réalité, la surface du piston ayant doublé, l'écrasement se produira non plus au moment où, dans la bombe, la pression atteint les valeurs P et P' mais au moment où elle atteint les valeurs P/2 et P'/2. Si $\partial p/\partial t$ est proportionnel à P la vitesse d'accroissement de la pression sera, à ce moment, moitié de ce qu'elle était sous les pressions P et P'. La surface du piston étant maintenant de 2^{cm^2}, *la vitesse d'écrasement du crusher ne sera pas modifiée*.

Le graphique A (abscisse : temps; ordonnées : écrasement du crusher) *montre que cette conclusion théorique est entièrement vérifiée par l'expérience*. Par un simple déplacement des abscisses, on obtient en effet une superposition parfaite des courbes obtenues avec les pistons de 2/3 - 1 - 2 - 3 et 4^{cm^2}. Le graphique B montre cependant que cette loi ne se vérifie plus pour le début de l'écrasement, avec les pistons de grande surface. Ceci montre qu'au début de la combustion de la poudre la vitesse d'accroissement de la pression est plus grande que celle qu'on déduit de la proportionnalité à P. Cette constatation est en parfait accord avec la loi $V = a + bP$, déduite de nos expériences antérieures le terme a ne devenant négligeable qu'à haute pression.

On remarquera que, le crusher étant toujours écrasé à la même vitesse, la démonstration de la proportionnalité de $\partial P/\partial t$ à P pour les hautes pressions est indépendante de toute hypothèse sur le mode de fonctionnement du crusher.

PHYSICOCHIMIE. — *Sur la transformation dans le verre.*
Note (1) de Mlle **Niuta Klein**, présentée par M. Charles Fabry.

Tout verre étudié jusqu'à ce moment existe en deux variétés allotropiques, α stable à froid et β stable à chaud, dont les constantes physiques diffèrent (2).

Dans ce qui suit on prendra pour paramètre l'indice de réfraction et on étudiera le temps de transformation du verre pour différentes températures à la pression atmosphérique.

Mode opératoire. — Pour chaque expérience on prend deux échantillons (3) à la température ordinaire (20° environ) un en α, l'autre en β (4). On les place brusquement dans un four porté à une température déterminée que l'on maintient constante pendant toute la durée de l'expérience. De temps à autre on retire les échantillons du four en les refroidissant brusquement (pour éviter le changement de la composition) et on mesure à froid l'indice de réfraction. On replace ensuite les échantillons dans le four et l'on recommence l'opération.

La figure 1 représente les courbes de transformation du β obtenues pour des différentes températures pour un borosilicate crown dont les indices extrêmes observés sont 1,51640 et 1,52227.

Toutes les courbes peuvent être représentées par une équation empirique de forme $n = n_\alpha - A e^{-\beta t}$; A et B étant fonction de la température (5). Elles forment donc une famille dont le paramètre est la température. Le fait essentiel à souligner est l'existence d'une asymptote horizontale pour chacune des courbes.

En partant de l'échantillon en α pur on obtient une famille des courbes analogue (non représentée sur la figure pour ne pas embrouiller le dessin) qui possèdent également une asymptote horizontale de laquelle elles s'approchent par en haut.

Il existe donc un état d'équilibre pour chaque température (à pression constante)

---

(1) Séance du 6 juillet 1936.

(2) En particulier l'indice de réfraction et le coefficient de dilatation (*Revue d'Optique*, 5, 1926, p. 1; *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1320).

(3) Dimensions : $5^{mm} \times 5^{mm} \times 1^{mm}$.

(4) On obtient du β à la température ordinaire en refroidissant aussi brusquement que possible un échantillon pris à une température à laquelle β seul est stable. Le β n'ayant pas le temps de se transformer reste figé d'abord pour passer très lentement en α (*Comptes rendus*, 200, 1935, p. 339).

(5) L'équation n'est valable que pour les parties des courbes suffisamment éloignées de l'origine, dans la partie initiale leur allure est changée probablement par la viscosité. La forme de la partie non perturbée était à prévoir (*Comptes rendus*, 201, 1935, p. 339).

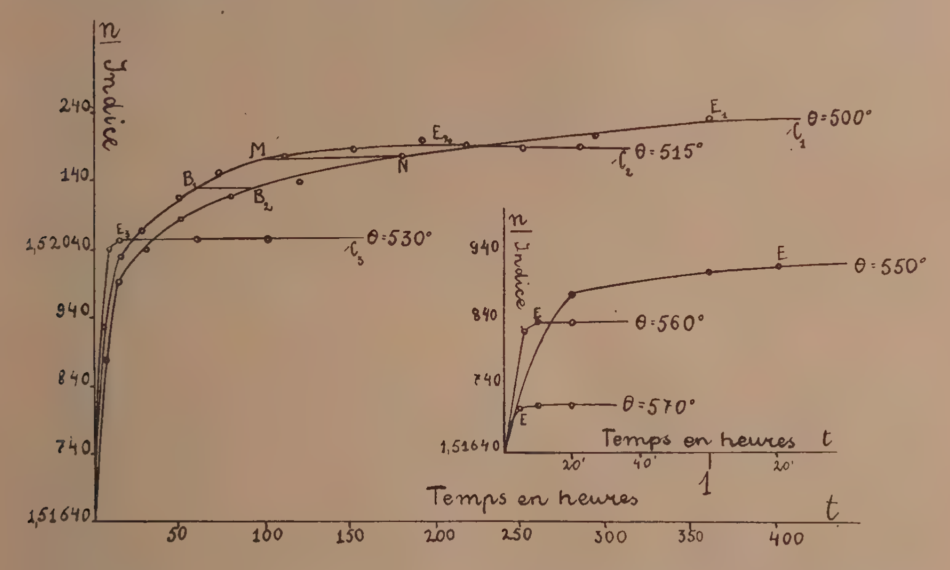
caractérisée par une proportion déterminée de α et de β qui subsiste indéfiniment à la température considérée. La transformation devient d'autant plus lente qu'on se rapproche de cet état.

On constate que les asymptotes des deux familles sont confondues.

La proportion de α et de β en état d'équilibre ne dépend pas de la composition initiale de l'échantillon.

La figure 1 montre qu'au voisinage de l'origine la pente d'une courbe est d'autant plus grande que la température correspondante est plus élevée. Autrement dit la transformation débute à une allure d'autant plus rapide que la température est plus haute.

On peut profiter de cette circonstance pour diminuer considérablement le temps de recuit d'un verre. Pour le voir, considérons deux courbes



La figure représente la variation à température constante d'indice d'un échantillon initialement en pur. À cet état correspond le point O, pris pour l'origine de temps. Si on limite la précision des mesures à 1×10^{-5} près (précision maximum employée dans la pratique) on peut confondre la partie de la courbe où la 5ᵉ décimale ne varie plus avec son asymptote. Le point E où la courbe décolle de l'asymptote détermine l'équilibre pratique. Pour plus de clarté, on a adopté deux échelles différentes pour deux groupes : le premier relatif aux températures pour lesquelles la transformation est très rapide (début du recuit) le second relatif à la fin du recuit avec une petite vitesse de transformation. Les courbes intermédiaires ne sont pas données.

quelconques C_1 et C_2 de la famille relative aux températures O_1 et O_2 et proposons-nous d'obtenir l'équilibre relatif à θ_2.

Si l'on porte l'échantillon directement à cette température θ_2, le temps nécessaire pour atteindre B_2 (*fig.* 1) est t_2. L'opération complète (arrivée

au point E_2) exige un temps T_2. Mais nous pouvons procéder autrement. Partons d'abord d'un échantillon à la température θ_1. On voit que le point B, ayant le même indice que B_2, sera cette fois atteint au bout d'un temps $t_1 < t_2$.

Ce gain $t_2 - t_1$ atteint sa valeur maxima au point M où la pente de C_1 devient égale à celle de C_2, puis diminue. Si on laisse l'échantillon à la température θ_1 jusqu'à ce que son indice arrive à la valeur correspondante à M, puis qu'on abaisse la température à θ_2 et si on continue le recuit à cette température on gagne sur l'opération isotherme à température θ_2 le temps $\mathcal{T} = MN$.

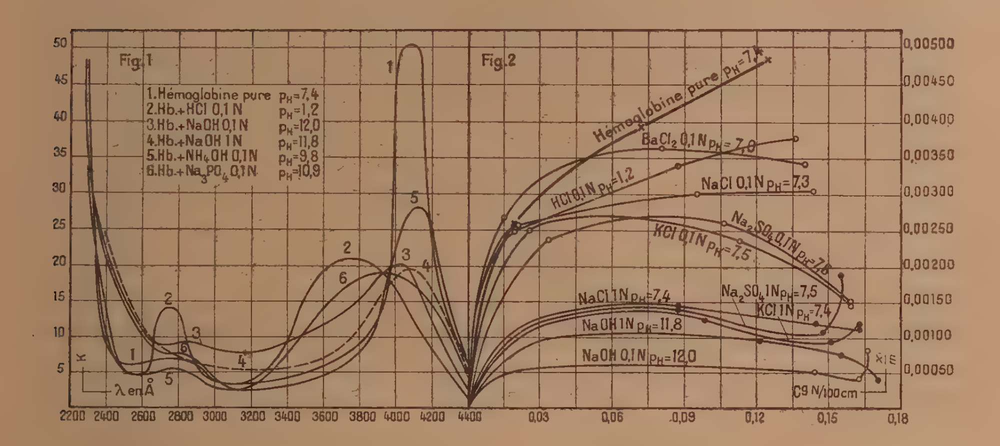
On peut naturellement perfectionner la méthode en effectuant le recuit non pas à deux températures différentes, mais à plusieurs. En choisissant convenablement ces paliers de températures, le temps de la transformation complète du boro-silicate crown qui demande 365 heures à 500° serait une trentaine d'heures. La manière idéale consisterait à faire varier la température d'une manière continue au cours du recuit, ce qui revient à prendre une infinité de températures intermédiaires ou une infinité de courbes de famille.

CHIMIE COLLOIDALE. — *Adsorption de protéides. Recherches sur l'hémoglobine cristallisée de cheval.* Note [1] de Mlle **Valérie Deutsch**, présentée par M. Georges Urbain.

A la suite des recherches antérieures, faites en collaboration avec M. Paić, nous avons entrepris l'étude de l'adsorption de l'hémoglobine cristallisée de cheval par le kaolin. Ces cristaux, préparés d'après Dudley et Evans, dissous dans l'eau, donnaient une solution contenant $0^g,174$ d'azote dans 100^{cm^3} (Kjeldahl). La concentration de sels, d'acide ou de base dans la solution d'hémoglobine était 0,1 ou 1N. Pour voir l'influence de ces agents sur l'hémoglobine nous avons d'abord examiné les spectres d'absorption. La comparaison des courbes d'absorption de la solution d'hémoglobine exempte de sels, avec celle des solutions contenant du NaCl, KCl, $BaCl^2$ ou Na^2SO^4, et dont le pH est voisin de 7, ne permet de constater, aux erreurs d'expérience près, aucune différence. Par contre, les courbes d'absorption des solutions d'hémoglobine contenant du Na^3PO^4, NaOH, NH^4OH ou HCl, et dont le pH prend des valeurs extrêmes (1,2 à 12),

(1) Séance du 29 juin 1936.

sont nettement différentes de celles obtenues avec la solution d'hémoglobine pure. Dans la figure 1 nous n'avons reproduit que les courbes d'absorption de la solution initiale et celles qui montrent un changement du spectre d'absorption. Sur cette figure, le coefficient d'absorption K, où la concentration est exprimée en grammes d'azote par litre, est représenté en fonction de la longueur d'onde. On voit, que la différence se manifeste surtout dans la bande due au groupe prosthétique de l'hémoglobine, dont le maxi-



mum est à 4075 Å. Cette différence concerne aussi bien la position de la bande, à l'exception de la solution contenant du NaOH en concentration 1 N, que la valeur de K. La variation de ces spectres en fonction du pH ne montre aucune régularité. D'autre part la bande due aux acides aminés cycliques (Dhéré), paraît peu influencée par l'acide ou par la base.

Ces études spectrographiques permettent de constater, que l'addition de HCl, NaOH, NH^4OH et Na^3PO^4 se traduit par une modification importante du spectre, et par conséquent par une modification de structure de l'hémoglobine. Par contre les solutions après addition de sels, tels que NaCl, KCl, $BaCl^2$ ou Na^2SO^4, peuvent être considérées, tout au moins en ce qui concerne leur structure et en négligeant les modifications de leurs propriétés physico-chimiques, comme identiques à la solution initiale.

Le mode opératoire pour étudier l'adsorption a été exactement celui suivi dans les recherches antérieures. Quant au dosage réfractométrique des solutions d'hémoglobine, il nous a paru intéressant de le contrôler par

des spectres d'absorption. Nous avons trouvé, que la réfractométrie donne, pour les basses concentrations, des valeurs légèrement trop élevées. Nous en avons conclu que la solution d'hémoglobine doit contenir des impuretés non protéiques, ce qui a été confirmé par la dialyse. Ces impuretés étant en quantité minime, nous les négligerons par la suite.

Les isothermes d'adsorption des solutions d'hémoglobine contenant ou non de sel, d'acide ou de base, représentées sur la figure 2, permettent de distinguer trois formes différentes de courbes : les isothermes classiques, les isothermes qui passent par un maximum, et enfin celles qui passent par un minimum. Seule la première forme peut être représentée par l'équation de Freundlich. On trouve cette forme aussi bien pour la solution d'hémoglobine initiale, que pour la solution contenant de NaCl ou de HCl en concentration 0,1N. Les constantes de la solution d'hémoglobine pure sont : $\alpha = 0,01$ et $1/n = 0,34$. La deuxième forme se trouve pour les solutions contenant de KCl, $BaCl^2$, Na^2SO^4 en concentration 0,1N, et NaCl et NaOH en concentration 1N. L'hémoglobine contenant de KCl, Na^2SO^4 en concentration 1N et NaOH en concentration 0,1N, donne la troisième forme. On remarque, que les solutions donnant des isothermes de deuxième forme en présence de produits en faible concentration, donnent des courbes de troisième forme en présence de produits en forte concentration. La seule exception sont les solutions contenant de NaOH.

Il résulte de ces recherches, d'accord avec les résultats obtenus antérieurement, que, dans le domaine des concentrations examiné, les cations $Ba^{++} < Na^{+} < K^{+}$ diminuent l'adsorption de l'hémoglobine cristallisée de cheval par le kaolin, et cela d'autant plus fortement que la concentration en ions est plus grande. Toutefois, cet accord n'est que qualitatif. Par contre, il y a une différence dans l'adsorption des deux hémoglobines sous l'influence de l'anion SO^{4--}. Bien que l'hémoglobine, préparée par nous soit beaucoup plus pure que l'hémoglobine commerciale, l'isotherme d'adsorption classique, pour les solutions contenant des sels, n'est que rarement observée. Les spectres d'absorption ont montré que chaque variation considérable du pH est accompagnée d'une modification profonde de l'hémoglobine. Néanmoins ces modifications de structure ne suffisent probablement pas pour expliquer seules les différences de l'adsorption : le pH, comme nous l'avons supposé dans les recherches précédentes, paraît jouer un rôle important.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les hydrates du sulfate manganeux.* Note de MM. **Edouard Rencker** et **Pierre Dubois**, présentée par M. Georges Urbain.

On a décrit de nombreux hydrates du sulfate manganeux [à 7, 5, 4, 3,5, 3, 1,5, 1, 0,6 et 0,5 molécules d'eau (1)]. Seul l'heptahydrate se trouve dans la nature. L'hydrate à 3,5 molécules d'eau a été obtenu récemment par Hammel (2) dans la cristallisation spontanée, vers 40°, d'une solution saturée par rapport au tétrahydrate. D'après cet auteur, les diagrammes X des hydrates à 5, 4 et 3,5 molécules d'eau sont sensiblement les mêmes. On peut se demander si, dans certaines conditions, par exemple dans la précipitation par l'alcool d'une solution de sulfate manganeux, on n'obtient pas des cristaux mixtes de plusieurs hydrates. Ainsi s'expliquerait la composition intermédiaire entre 5 et 3 molécules d'eau, à laquelle on arrive assez souvent.

Étude de la déshydratation à l'aide d'une « balance analyseur thermique ». — Cette balance, réalisée par l'un d'entre nous (3), a donné les courbes des figures 1 et 2.

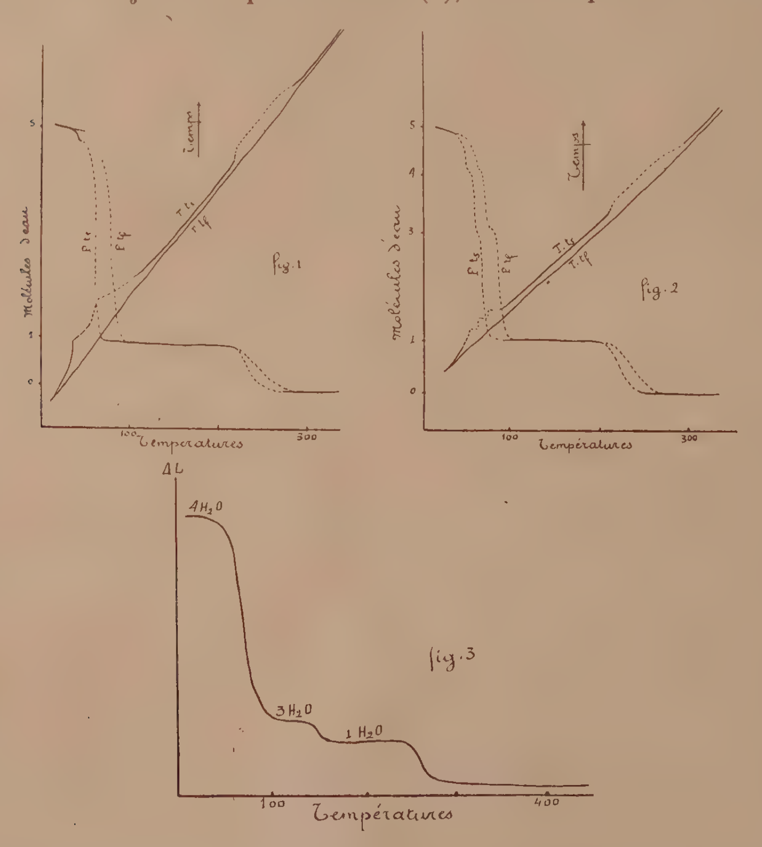
Nous avons d'abord opéré sur des masses différentes de sulfate pentahydraté et avec des vitesses de chauffe différentes en plaçant la substance dans un creuset ouvert ou fermé. Dans tous les cas (*fig.* 1), d'après la courbe : poids-température du four (P.t_f), et la courbe : temps-température du four (T.t_f), qui est rectiligne, on passe directement du penta au monohydrate. C'est ce que l'un d'entre nous avait annoncé antérieurement (4). Mais la courbe : temps-température de la substance (T.t_s) marque deux accidents thermiques. Le premier se manifeste sur la courbe : poids-température de la substance (P.t_s) par un court palier horizontal. Toutefois ce palier se déplace quand on change les conditions expérimentales. Peut-être la décomposition d'un hydrate intermédiaire commence-t-elle avant que celle du pentahydrate ne soit achevée ?

Par ailleurs nous avons utilisé des bâtonnets formés, comme pour l'étude dilatométrique, en agglomérant à la presse des cristaux de penta-

(1) P. Pascal, *Traité de Chimie minérale*, **9**, 1935, p. 508.
(2) *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 283.
(3) Pierre Dubois, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **3**, no **6**, 1936, p. 1178.
(4) Pierre Dubois, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1502.

hydrate. Dans ces conditions on note (*fig.* 2). sur les courbes : poids-température, l'existence de deux paliers nouveaux correspondant régulièrement aux tétra et au trihydrate. La formation de ces hydrates et de celui à une molécule d'eau, donne lieu aux trois phénomènes thermiques enregistrés sur la courbe : temps-température de la substance ($T.t_s$).

Comme l'a déjà remarqué P. Vallet [1], on voit qu'il est nécessaire



d'opérer dans des conditions variées pour déceler certains hydrates par la méthode de M. Guichard.

Étude dilatométrique de la déshydratation. — Le dispositif utilisé a été décrit antérieurement par l'un d'entre nous [2]. Il permet d'enregistrer les

---

[1] *Thèse*, Paris 1936, p. 91.

[2] Édouard Rencker, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 3, n° 6, 1936, p. 981.

variations de longueur d'un échantillon comprimé sous forme de bâtonnet, en fonction de la température.

Avec l'hydrate à 5 molécules d'eau on observe un écrasement de l'échantillon provoqué par la séparation d'une forte proportion d'eau à l'état liquide.

Le diagramme (*fig.* 3) est relatif au produit hydraté, à environ 4 molécules d'eau, résultant de la précipitation par l'alcool d'une solution de sulfate manganeux. Les contractions successives correspondent au départ de l'eau en 3 étapes.

L'analyse du corps obtenu, quand on arrête l'expérience à environ 95°, au début du deuxième palier, donne la composition $SO^4Mn . 2,95 H^2O$. Les troisième et quatrième paliers sont relatifs au monohydrate et au sulfate anhydre.

Conclusions. — On peut penser que les seuls hydrates du sulfate manganeux dont l'existence est certaine sont ceux à 7, 5, 4, 3 et 1 molécules d'eau. Les hydrates à 4 et, surtout, 3 molécules d'eau semblent difficiles à obtenir à l'état pur. Ces résultats sont en accord, sauf pour le trihydrate non signalé, avec le diagramme de solubilité résumant les études faites par voie aqueuse [1]. Le tétrahydrate a, en effet, un domaine d'existence extrêmement petit autour de 25°.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur le système monométhylamine-chlorure de calcium* Note de M. **Alfred Maillard**, présentée par M. Georges Urbain.

J'ai été amené à faire une étude sur le système $Cl^2Ca — CH^3NH^2$ à la suite d'observations curieuses relatives à l'action de diverses vapeurs alcalines sur certains produits provenant de l'altération des huiles minérales.

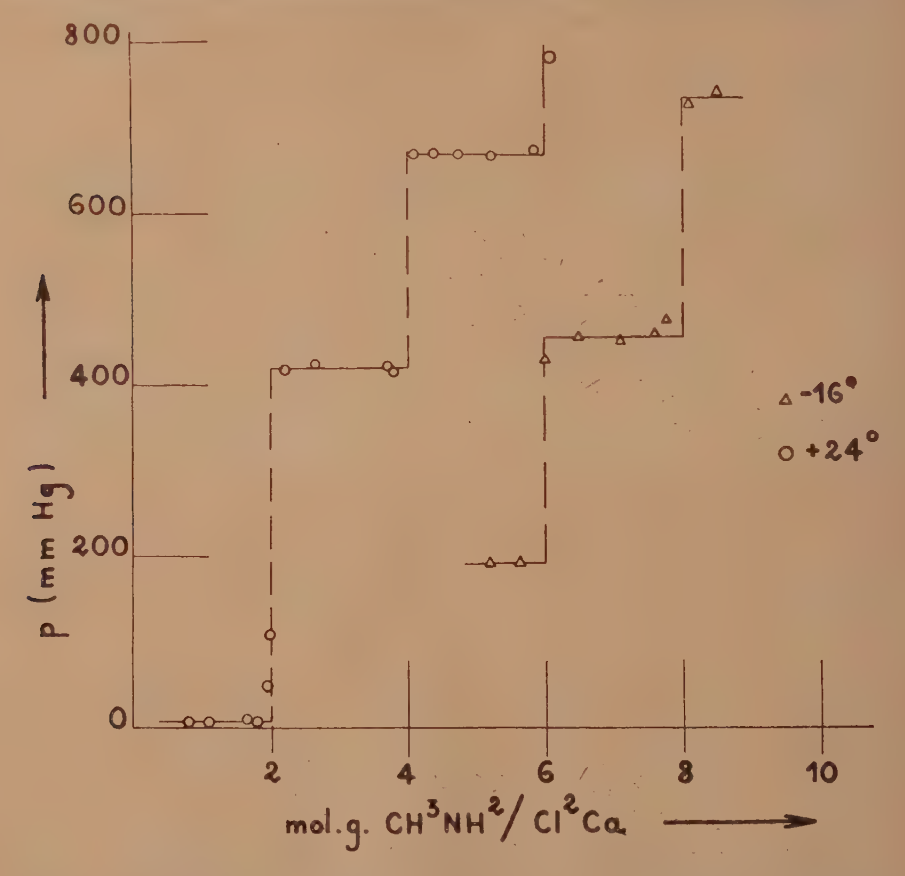
Le chlorure de calcium, soigneusement purifié, est déshydraté dans le tube laboratoire même, par un courant d'azote sec à 250°, jusqu'à poids constant.

La monométhylamine est obtenue par action de sa solution aqueuse sur de la potasse sèche; le gaz est séparé de la vapeur d'eau par passage à travers une série de tubes garnis de potasse en lentilles, puis condensé sur le chlorure de calcium anhydre à — 50°C.

---

(1) P. Pascal, *Traité de Chimie minérale*, 9, 1935, p. 507.

Les mesures sont faites d'après le mode de travail suivant : le tube laboratoire, placé dans un thermostat, est mis en communication avec un manomètre à mercure. On part du produit riche en amine. La pression d'équilibre est mesurée au cathétomètre, puis le tube laboratoire est ramené à la température ordinaire (18°) et taré. La quantité d'amine en



présence du chlorure de calcium est ainsi connue. Une quantité donnée de gaz amine est ensuite extraite à la trompe, puis le tube laboratoire est laissé dans le thermostat jusqu'à nouvel équilibre.

Au besoin, si la pression mesurée est très faible, le tube laboratoire est chauffé pour faciliter l'extraction de l'amine.

J'ai fait plusieurs séries de mesures à 24°. Les résultats traduits par la figure ci-dessus, mettent en évidence l'existence de trois composés

d'addition, correspondant à l'union de 2, 4 et 6 mol-g de mono-méthylamine avec 1 mol-g de chlorure de calcium.

L'existence du composé renfermant 1 mol-g d'amine et 1 mol-g de sel semble peu probable. En effet des mesures de pression effectuées à 50° C, afin d'obtenir des pressions plus élevées, ont donné des valeurs du même ordre de grandeur pour des quantités d'amine comprises entre 0 et 1 mol-g et entre 1 et 2 mol-g pour 1 mol-g de sel. Voici seulement quelques nombres :

Mol-g d'amine	1,77	1,27	0,97	0,62
Pression d'équilibre (50°) (mm Hg)	22	18	18	21

Des quantités d'amine supérieures à 6 mol-g par molécule-gramme de sel donnent des pressions trop élevées pour le dispositif expérimental précédemment indiqué. En vue de rechercher s'il existe des combinaisons plus riches en amine, j'ai modifié le mode de travail et opéré à — 16° C. : les quantités de gaz extrait à la trompe sont déterminées volumétriquement et le tube laboratoire est taré en fin d'expérience lorsque la quantité d'amine restant est devenue inférieure à 6 mol-g par molécule-gramme Cl^2Ca. On voit que ces nouveaux essais mettent en évidence l'existence d'un composé renfermant 8 mol-g de monométhylamine pour 1 mol-g de chlorure de calcium. Le composé à 6 mol-g d'amine, déjà rencontré à 24°, est retrouvé à — 16° par le second mode de travail.

En résumé, cette étude (mesures tensimétriques ou volumétriques) établit l'existence de quatre combinaisons moléculaires entre le chlorure de calcium et la monométhylamine, qui n'étaient pas connues :

$CaCl^2, 2CH^3NH^2$ — $CaCl^2, 4CH^3NH^2$ — $CaCl^2, 6CH^3NH^2$ — $CaCl^2, 8CH^3NH^2$.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des éthers diéthoxysucciniques.* Note [1] de M. **Maxence Meyer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Au cours d'un précédent travail fait en collaboration avec M. G. Darzens [2] nous avons montré que l'éther éthoxymalonique sodé de formule I était susceptible de se condenser avec les dérivés halogénés des carbures saturés

(1) Séance du 6 juillet 1936.

(2) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 489.

et benzéniques pour donner des éthers éthoxymaloniques substitués. Nous annoncions notre intention de pousser plus avant nos recherches dans cette voie en condensant l'éther éthoxymalonique avec des dérivés halogénés de constitution complexe.

J'ai continué ce travail en faisant réagir l'éther éthoxymalonique sodé sur l'éther éthoxymalonique bromé de formule II de façon à obtenir l'éther tétracarbonique de formule III.

$$\begin{array}{c} C^2H^5-O-CO \\ | \\ C^2H^5-O-C-Na \\ | \\ C^2H^5-O-CO \\ \text{I.} \end{array} + \begin{array}{c} COO-C^2H^5 \\ | \\ C \begin{array}{l} \diagup Br \\ \diagdown O-C^2H^5 \end{array} \\ | \\ COO-C^2H^5 \\ \text{II.} \end{array} \rightarrow BrNa + \begin{array}{c} C^2H^5-OCO \quad COO-C^2H^5 \\ | \qquad\qquad | \\ C^2H^5O-C——C-O-C^2H^5 \\ | \qquad\qquad | \\ C^2H^5-OCO \quad COO-C^2H^5 \\ \text{III.} \end{array}$$

L'éther III saponifié donne un tétracide qui se décarboxyle par chauffage. Il perd $2CO^2$ et donne le mélange des stéréoisomères de l'acide diéthoxysuccinique de formule IV. Ce mélange contient les acides diéthoxysucciniques inactif par compensation et inactif par nature :

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH-OC^2H^5 \\ | \\ CH-OC^2H^5 \\ | \\ COOH \\ \text{IV.} \end{array} \qquad \begin{array}{c} COO.C^4H^9 \\ | \\ CHOC^2H^5 \\ | \\ CHOC^2H^5 \\ | \\ COO.C^4H^9 \\ \text{V.} \end{array} \qquad \begin{array}{c} CONH-NH^2 \\ | \\ CHOC^2H^5 \\ | \\ CH-OC^2H^5 \\ | \\ COOH-NH^2 \\ \text{VI.} \end{array}$$

L'éther éthoxymalonique se faisant à partir des éthers oxalique et éthoxyacétique, cette préparation constitue une synthèse totale des acides diéthoxysucciniques et par conséquent des acides tartriques.

L'éther éthoxymalonique bromé n'était pas connu, je l'ai préparé par action directe du brome sur l'éther éthoxymalonique; on opère de la façon suivante :

Dans un ballon sur lequel on a adapté une ampoule à brome et un réfrigérant ascendant, on met 204^{gr} d'éther éthoxymalonique et une trace de phosphore rouge. On y écoule goutte à goutte 160^{g} de brome au moyen de l'ampoule. La réaction amorcée par un léger chauffage continue en dégageant de l'acide bromhydrique jusqu'à disparition complète du brome. On purifie l'éther bromé par rectification. Il bout à 132° sous 15^{mm}. Incolore, il se colore légèrement par le temps.

Pour préparer le dérivé sodé, on met 23^{g} de sodium dans un mélange de 150^{g} de toluène sec, 204^{g} d'éther éthoxymalonique et 150^{g} d'alcool absolu. Quand le sodium est entièrement dissous, on chasse l'alcool au bain

d'huile à l'aide d'une bonne colonne en ayant soin d'agiter de temps en temps. On a alors le dérivé sodé sous forme d'une bouillie en suspension dans le toluène exempt d'alcool. On y verse 283^g de l'éther bromé et l'on met 12 heures à l'ascendant. On reprend ensuite par l'eau et après lavage, séchage et rectification, on obtient 305^g d'éther tétracarbonique III qui bout à 154° sous 1^{mm}.

Pour saponifier cet éther, on dissout dans un ballon 220^g de potasse dans un mélange de 360^g d'alcool et 180^g d'eau. On y ajoute 203^g d'éther et on met à l'ascendant.

Quand la saponification est assez avancée la solution aqueuse de sel de soude décante; on ajoute alors 400^g d'eau, on chasse tout l'alcool et l'on acidule.

Le tétracide extrêmement soluble dans l'eau s'extrait par un grand nombre d'épuisements à l'éther ou de préférence avec un appareil à épuisement continu.

Il s'est décarboxylé en partie pendant la saponification et on l'obtient sous forme d'une masse visqueuse qui, chauffée au bain d'huile à 120°, donne le mélange des acides diéthoxysucciniques.

Au lieu d'isoler ces deux acides, j'ai isolé les hydrazides correspondants qui fondent haut et cristallisent bien.

Après avoir éthérifié le mélange des acides IV par l'alcool butylique normal, on obtient le mélange des éthers butyliques qui bout à 140°-141° sous 3^{mm},5. En le faisant agir sur une solution alcoolique d'hydrazine à 10 pour 100, on obtient les hydrazides correspondants, de formule VI. J'ai séparé par des cristallisations fractionnées deux corps A et B fondant respectivement à 194° et 242° au bloc Maquenne.

Pour les identifier, j'ai préparé séparément les hydrazides des acides diéthoxysucciniques racémique et inactif par nature, à partir des acides tartriques correspondants.

L'acide tartrique racémique éthérifié par l'alcool éthylique donne un éther bouillant à 108° sous 2^{mm}. Cet éther traité par l'iodure d'éthyle et l'oxyde d'argent, selon la méthode de Purdie et Pitkeathly (1) donne l'éther diéthoxysuccinique racémique. On fait ensuite l'hydrazide correspondant qui fond à 194° au bloc Maquenne après recristallisation dans l'alcool méthylique. Il est identique au corps A.

On prépare par les mêmes procédés l'hydrazide de l'acide diéthoxysuc-

---

(1) *J. Chem. Soc. London*, 75, 1899, p. 158.

cinique inactif par nature à partir de l'éther butylique ($E_{1}=145°$), de l'acide tartrique inactif. L'hydrazide correspondant fond à 248° au bloc Maquenne.

Il est identique au corps B, la différence des points de fusion étant probablement due à un léger défaut de pureté de B.

Les deux hydrazides sont très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool méthylique, moins solubles dans l'alcool éthylique et les solubilités de l'hydrazide racémique sont moindres que les solubilités correspondantes de l'hydrazide inactif.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de l'oxydabilité réversible des composés organiques. Sur l'isooxybis-(p-bromophényl)-diphénylnaphtacène.* Note [1] de M. **Léon Enderlin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Comme les oxydes dissociables des autres tétraarylnaphtacènes (anciens rubènes) déjà étudiés à ce point de vue [2], celui du *bis*-(*p*-bromophényl)-diphénylnaphtacène $C^{42}H^{26}Br^{2}(O^{2})$ peut être transformé en un oxyde isomère, complètement dépourvu de toutes les propriétés caractéristiques de l'oxyde dissociable. L'isomérisation se fait facilement quand on fait agir pendant 4 à 5 minutes une solution éthérée d'iodure de magnésium en excès sur l'oxyde dissociable sec à la température ordinaire.

L'isooxybis-(*p*-bromophényl) diphénylnaphtacène se présente sous forme d'un produit parfaitement incolore, qui fond à 258° quand il a été recristallisé dans l'éther.

Ses propriétés sont analogues à celles des autres isooxynaphtacènes déjà connus.

Il n'est donc pas dissociable sous l'influence de la chaleur. Mais il est encore, au moins partiellement, réductible en naphtacène sous l'influence du fer ou du zinc dans l'acide acétique bouillant. Cette réduction peut s'accompagner de l'enlèvement d'un groupement arylique avec formation de triarylnaphtacène, facilement reconnaissable à son spectre d'absorption et à sa fluorescence verte [3].

---

[1] Séance du 6 juillet 1936.

[2] Ch. Dufraisse et M. Badoche, *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 104; Léon Enderlin, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 945.

[3] Ch. Dufraisse et M. Badoche, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 242.

Mais les organo-magnésiens eux-mêmes ne donnent dans les conditions ordinaires ni dégagement gazeux, ni autre réaction immédiate; il n'y a donc dans la molécule ni hydrogène mobile ni autre fonction oxygénée facilement attaquable.

Constitution. — Le changement de formule des rubènes, proposé par Ch. Dufraisse et ses collaborateurs ([1]) et qui fait des rubènes des benzo-anthracènes ou naphtacènes, oblige également à modifier l'ancienne formule des isooxyrubènes ([2]). La nouvelle se déduira très simplement de la formule (I) attribuée par Ch. Dufraisse ([3]) aux photoxydes de rubènes, d'après la formule des photoxydes d'anthracènes ([4]).

Supposons, en effet, comme il est logique de le faire, que l'attaque du photoxyde dissociable (I) par l'iodure de magnésium se produise en un des points d'attache du pont peroxydique sur les carbones triarylméthyliques (puisque ceux-ci constituent les points faibles de la molécule); il pourra en

---

([1]) *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 2, 1935, p. 1546 et *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 1394.

([2]) *Comptes rendus*, **191**, 1930, p. 104.

([3]) Travail en cours d'impression.

([4]) *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 280; **201**, 1935, p. 428.

résulter, après passage par (II), puis élimination du MgI^2 primitivement fixé, un produit intermédiaire à 2 valences non saturées (III): celui-ci très instable, se réarrangerait aussitôt pour donner la configuration (IV) stable.

Mais je ne crois pas devoir écarter *a priori* la possibilité d'un mécanisme basé sur la scission de la molécule d'oxygène sous l'influence du réactif magnésien et analogue au processus suggéré par Ch. Dufraisse et M. Gérard [1] pour le réarrangement du photooxyanthracène.

De la scission de la molécule d'oxygène résulterait un produit intermédiaire (V) qui serait susceptible de subir, après une transposition d'un type bien connu (la transposition allylique) du groupement OMgI et de la double liaison entre les carbones 9 et 12, une migration de l'atome d'iode du groupement OI sur le carbone 11 (VI).

Un premier pont oxydique pourrait alors s'établir entre les carbones 9 et 10 par simple saturation des valences restées libres, et un autre entre les carbones 11 et 12, par départ d'une molécule d'iodure de magnésium.

Dans les deux cas on aboutit à la formule (IV); cette formule, qui fait du nouveau produit un 9.10.11.12 isooxytétraarylnaphtacène, permet d'en interpréter toutes les propriétés connues; je la propose pour représenter d'une façon générale la constitution de tous les isooxytétraarylnaphtacènes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le sulfate d'o-phénylène ou sulfurylpyrocatéchine.* Note de M. **Léon Denivelle**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le chlorure de sulfuryle, dans son comportement comme anhydride mixte d'acides [2], fournit avec les phénols, des chlorosulfates [3] et des sulfates d'aryle [4]; il permet d'obtenir avec la pyrocatéchine, dans les mêmes conditions, le chlorosulfate d'*o*-oxyphényle et le sulfate d'*o*-phénylène. Celui-ci constitue le terme le plus simple des sulfates d'arylène ou esters sulfuriques neutres des diphénols, auxquels correspondent, dans la série

---

(1) *Soc. Chim.*, Procès-verbal de la séance du 26 juin 1936.

(2) M. Battegay et L. Denivelle, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 492; *Bull. Soc. Chim.*, 43, 1928, p. 940; 45, 1929, p. 691; 47, 1930, p. 606.

(3) M. Battegay et L. Denivelle, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1505.

(4) L. Denivelle, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 211.

aliphatique, les sulfates d'alkylène ou esters sulfuriques neutres des glycols, dont le premier représentant a été décrit par M. Delépine [1].

La pyrocatéchine, en milieu éthéré, réagit déjà à 0° avec le chlorure de sulfuryle en donnant naissance à des dérivés chlorés [2]. Si, par contre, le chlorure de sulfuryle est engagé à basse température, en milieu benzénique desséché, non plus sur la pyrocatéchine mais sur son dérivé monosodé anhydre, il se forme, à côté de pyrocatéchine chlorée, le dérivé monochlorosulfonylé qui se transforme quantitativement en sulfate d'*o*-phénylène, par simple chauffage avec la pyridine.

Chlorosulfate d'o-oxyphényle. — 26g de pyrocatéchine monosodée [3] sont empâtés avec du benzène desséché et introduits dans une solution benzénique de 30g de chlorure de sulfuryle, maintenue aux environs de 0°. Il apparaît petit à petit une coloration bleu noir; après 2 heures d'agitation on laisse la température monter jusque vers 10°, puis on filtre. La solution est reprise plusieurs fois à l'eau glacée, puis elle est séchée et distillée sous vide, sans dépasser toutefois une température de 40°; il reste un liquide huileux, brun, d'odeur piquante, contenant du soufre et du chlore. Conservé à la température ordinaire, ce liquide perd déjà du gaz chlorhydrique, la décomposition devient rapide à partir de 80°, le produit bleuit, puis noircit. Chauffé avec de l'eau, il disparaît progressivement en donnant une solution qui présente les réactions des ions sulfate et chlorure.

L'instabilité du composé rend impossible sa purification. Toutefois les dosages de soufre et de chlore, effectués sur le produit brut, montrent qu'on est en présence du chlorosulfate d'*o*-oxyphényle $\underset{(2)}{HO}.C^6H^4.\underset{(1)}{O.SO^2Cl}$, ce qui est confirmé par ses propriétés chimiques. Pour $C^6H^5O^4SCl$. Calc. %: S, 15,35; Cl, 17,02. Tr.: S, 16,4; Cl, 16,44.

Sulfate d'o-phénylène. — Le chlorosulfate d'*o*-oxyphényle est chauffé à reflux avec une solution benzénique de pyridine en excès; après une demi-heure d'ébullition, on reprend à l'eau froide puis à l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer toute la pyridine, on termine par un lavage à l'eau, on dessèche et on évacue le benzène; il reste un produit huileux, exempt de chlore, mais contenant du soufre, qui, à la longue, se prend en une masse fondant à 42°-43°. Purifié, par distillation sous un vide de 1mm, le produit passe à 104°. Par refroidissement, il se prend en longues aiguilles incolores dont l'odeur rappelle celle du gaïacol et qui fondent à 47°.

---

(1) *Bull. Soc. Chim.*, **21**, 1899, p. 1055.

(2) A. Peratoner et F. Finochiaro, *Gazz. chim. ital.*, **24**, I, 1894, p. 236; A. Peratoner et V. Vitale, *ibid.*, **28**, 1896, I, p. 221; R. Willsteatter et H. E. Muller, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **44**, 1911, p. 2182.

(3) R. de Forcrand, *Comptes rendus*, **114**, 1892, p. 1195.

Les teneurs en soufre, carbone, hydrogène, et le poids moléculaire correspondent au sulfate d'*o*-phénylène ou sulfurylpyrocatéchine :

$$C^6H^4\left<\begin{matrix}OSO^2Cl\\ OH\end{matrix}\right. + C^5H^5N = C^6H^4\left<\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right>SO^2 + C^5H^5N, HCl.$$

Analyse. — Pour $C^6H^4O^4S$. Calculé : S, 18,6; C, 41,86; H, 2,32; P. M. 172. Trouvé : S, 18,75; C, 41,48; H, 2,5; P. M. 168.

Cet ester est insoluble dans l'eau et entraînable par la vapeur d'eau; il est très soluble dans les solvants organiques usuels, sa solution alcoolique ne se colore pas en présence de chlorure ferrique. L'acide chlorhydrique dilué le scinde quantitativement en pyrocatéchine et acide sulfurique. Chauffé à reflux pendant plusieurs heures dans l'alcool absolu, il ne subit aucune transformation.

Le sulfate d'*o*-phénylène était inconnu jusqu'à présent, mais J. Pollak et E. Gebauer-Fülnegg (¹) ont signalé la formation d'un de ses dérivés, un disulfochlorure

O, SO^2, O, $ClSO^2$, SO^2Cl

lors de l'action prolongée de chlorhydrine sulfurique sur la pyrocatéchine à 150°.

On connaissait par ailleurs depuis longtemps le sulfite d'*o*-phénylène ou thionylpyrocatéchine (²); toutefois aucun mode d'oxydation n'a permis jusqu'à présent de passer de ce sulfite au sulfate d'*o*-phénylène.

L'étude du sulfate d'*o*-phénylène a été poursuivie; nous avons examiné en particulier son attitude vis-à-vis de l'ammoniac et des amines qui permettent d'obtenir des esters sulfamiques de la forme

$$HO.\underset{(2)}{C^6}H^4.O.SO^2\underset{(1)}{NR^2}.$$

(¹) *Monatshefte f. Chem.*, **43**, 1926, p. 114.

(²) R. Anschütz et W. Posth, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **27**, 1894, p. 2752. A. Green, *J. chem. Soc. London*, **129**, 1927, p. 500.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Introduction à l'étude de la chimie du tellurure de diphénylène.* Note de MM. **Charles Courtot** et **Mohammed-Gholi Bastani**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons fait connaître le séléniure de diphénylène [1]. Nous l'avons préparé, soit par déshydratation de la diphénylsélénninone au moyen de l'amidure de sodium, soit par déplacement d'anhydride sulfureux sous l'action du sélénium, dans la diphénylènesulfone. Par ce dernier procédé, le rendement en diphénylèneséléniure a dépassé 37 pour 100.

La synthèse du tellurure de diphénylène nous a paru intéressante, en particulier pour permettre l'étude comparative des diphényles portés en ortho-ortho par un élément métalloïdique du sixième groupe de la classification périodique, le tellurure de diphénylène étant le dernier terme dont la connaissance reste à faire.

L'expérimentation dans ce domaine montre que les dérivés tellurés se différencient nettement, sur de nombreux points, des dérivés sulfurés et séléniés correspondants.

I. C'est ainsi, par exemple, que la diphényltellurinone n'a pu être cyclisée, par l'amidure de sodium, en tellurure de diphénylène. D'autre part, le tellure n'a pas remplacé, en quantité sensible, le groupe SO^2 de la diphénylène sulfone. La quinoléine, voire même le chlorure d'aluminium, n'ont pas fonctionné comme débromhydratant sur le diphényltellure dibromé.

II. Ces essais ayant échoué, nous avons tenté d'accéder au composé cherché par l'intermédiaire de dérivés mercurés. On sait avec quelle facilité le tellure se substitue au mercure dans le diphénylmercure. Nous avons essayé la synthèse du diphénylènemercure, encore inconnu, en faisant réagir l'amalgame de sodium à 1 et 2,7 pour 100 sur le 2-2'-dibromodiphényle. En réalité, cette action est très complexe et nous en donnerons le détail dans un autre recueil. Quoiqu'il en soit, en traitant par le tellure, le produit mercuré obtenu, nous avons isolé, mais en quantité infime, du diphénylène-tellure.

Le dibromo-2-2' diphényle étant d'accès peu commode, nous avons pensé à cycliser le 2-chloromercurodiphényle; celui-ci s'obtient très facilement

(1) Ch. Courtot et A. Motamedi, *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 539; Motamedi, *Thèse de Doctorat d'Université*, Nancy, 1936.

par action du bichlorure de mercure sur le chlorure de diazo du 2-amino-diphényle. C'est un corps d'un blanc pur, cristallisant de l'alcool en aiguilles fibreuses fusibles à 165-167°, solubles dans l'acétone et l'éther. Malheureusement, tous les essais de cyclisation n'ont abouti qu'à une coupure en diphényle et chlorure mercureux.

III. Devant ces résultats peu encourageants, nous avons examiné l'action directe d'un tétrahalogénure de tellure sur le diphényle.

Le tétrabromure de tellure réagit sur le diphényle à 225-240°. Nous avons pu obtenir du diphénylènetellure dibromé, en quantité suffisante pour une étude préliminaire, mais cette réaction ne constitue encore qu'un mode de formation, parce que nous observons une séparation notable de tellure; le diphénylènetellure dibromé se décompose aussi à cette température, enfin le diphényle est bromé en 4-4′ pour donner le beau dérivé fusible à 164°. Le tétrachlorure de tellure, accessible par action du chlorure de soufre sur le tellure, réagit déjà à 140-165° sur le diphényle. Le dégagement de ClH est régulier et l'on élève progressivement la température jusqu'à 200°. On obtient ainsi, dans des conditions meilleures, le diphénylènetellure dichloré et c'est à cette méthode que nous nous arrêtons pour l'instant.

IV. *Le diphénylènetellure dichloré* est un corps d'un blanc sale, avec pointe de jaune. Il est soluble dans l'acétone, pratiquement insoluble dans les solvants habituels. S'hydrolyse déjà à froid, mieux à chaud, pour donner la diphénylènetellurinone. Commence à se décomposer, sans fondre, vers 200°.

Le diphénylènetellure dibromé est d'un jaune citron très vif. Il se décompose déjà à 210-220°. Il possède, par ailleurs, des propriétés voisines de celles du dérivé chloré.

La diphénylènetellurinone est d'un beau blanc. Elle se décompose sans fondre vers 230-240°. Elle se transforme en dérivé dihalogéné par l'action des hydracides, à chaud et par contact prolongé.

Le diphénylènetellure s'obtient facilement en traitant l'un des dérivés dihalogénés par le métabisulfite de potassium. Il cristallise dans l'éther de pétrole en aiguilles radiées, d'un blanc conservant une pointe de jaune; il fond nettement à 91-92° en un liquide jaune. Il est très soluble dans l'éther; assez soluble dans l'éther de pétrole (40-50°) à chaud, très soluble à froid dans le chloroforme et l'acétone.

V. Le fait essentiel, qu'en traitant le diphénylènetellure ci-dessus décrit par le soufre, on obtient le diphénylènesulfuré (f. = 99°,5) transformable par

oxydation au perhydrol en diphénylénesulfone (f. = 236°), nous autorise à à conclure que nous avons bien en main le corps de formule

ainsi que la tellurinone et les dérivés dihalogénés au tellure correspondants. Nous nous réservons l'étude de cette intéressante série.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches cytologiques sur le groupe des Coccacées*. Note (¹) de Mlle **Berthe Delaporte**, présentée par M. Alexandre Guilliermond.

Les formes rondes sont celles des Bactéries qui ont été, jusqu'à présent, les moins étudiées, probablement à cause de leurs faibles dimensions. A part quelques rares auteurs adoptant les opinions très diverses, mais courantes, sur la structure des microbes, la plupart de ceux qui ont étudié les Cocci et les Sarcines par les méthodes en usage jusqu'à ces dernières années ont décrit un noyau (Ellis, Mencl, Dobell). Guilliermond a constaté l'existence d'un corps central identique à celui des Cyanophycées dans des Rhodothiobactéries sphériques. Depuis que la réaction nucléale de Feulgen est employée, les auteurs ont décrit une réaction négative, ou diffuse, cependant Mlle Petter dans *S. gigantea* et tout récemment Sassuchin dans *S. flava* ont trouvé un noyau donnant une réaction positive. Pensant qu'il serait intéressant d'étudier simultanément un grand nombre d'espèces, nous avons examiné cinq souches de Sarcines et neuf de Cocci.

Nous avons isolé 3 espèces de Sarcines de l'air, une autre du contenu intestinal de Cobaye, la dernière, se trouvant dans l'intestin de Gallinacées, a été étudiée directement sans culture. Les dimensions des cellules varient selon les espèces entre 1 et 3µ. Toutes les cellules de ces Sarcines, quel que soit l'âge de la culture, se sont montrées constamment composées de deux régions : la partie centrale se colore post-vitalement par les colorants vitaux, après fixation par divers fixateurs elle se colore en noir par l'hématoxyline ferrique, en bleu par l'hématoxyline de Delafield et donne

(¹) Séance du 29 juin 1936.

d'une manière parfaitement nette la réaction nucléale de Feulgen; la partie périphérique ne se colore pas non plus vitalement et est érythrophile, c'est dans son espace que l'on trouve les corpuscules métachromatiques, les granules graisseux colorables par le Soudan III.

Ayant eu l'occasion d'isoler 8 espèces de Cocci relativement assez grandes puisque toutes dépassent 1$^{\mu}$ de diamètre, la plupart provenant du cæcum de Cobaye, d'autres de l'air, nous les avons étudiées par les mêmes méthodes cytologiques et y avons trouvé une structure analogue à celle des Sarcines : à l'intérieur de chaque cellule un granule sidérophile, prenant une teinte rouge-violacée par la réaction nucléale de Feulgen, se divise, comme chez les Sarcines, par étirement au moment de la division cellulaire. Placé d'ordinaire au centre de la cellule, il occupe parfois une position quelque peu périphérique : on peut presque toujours distinguer dans ce cas qu'une grosse vacuole l'a rejeté de côté. On trouve aussi fréquemment, vers la périphérie des Cocci, des corpuscules métachromatiques ou des granules de graisse. Le granule chromatique est toujours unique dans les cellules qui ne sont pas en division : dans celles-ci en effet on en trouve 2 vers la fin de la division. L'une des espèces étudiées est un peu différente : le corpuscule chromatique se divise habituellement, par deux divisions successives, en 4, avant qu'une ébauche extérieure de division du Coccus ait lieu, de telle sorte que les Cocci ont 1, 2 ou 4 granules chromatiques. Le *Leuconostoc mesenteroides* nous a montré une structure identique à celle des Cocci que nous venons de décrire.

Voulant étudier un Coccobacille, nous nous sommes adressée à l'*Azotobacter agilis*. Les cellules de cet organisme sont d'ordinaire remplies de globules graisseux, de corpuscules métachromatiques et de globules de glycogène. En faisant des cultures sur milieux très pauvres, nous sommes parvenue à obtenir des cellules presque complètement privées de matières de réserve et nous y avons constaté la présence d'un corps central à peu près sphérique, colorable post-vitalement, sidérophile, donnant la réaction de Feulgen. Ce corps est habituellement déformé par les globules de substances diverses contenues dans la cellule à tel point qu'il peut être dissocié en plusieurs fragments réunis ou non par des trabécules se trouvant entre les globules et même parfois être presque impossible à déceler.

Ces corps sidérophiles, trouvés constamment dans les cellules des Cocci et Sarcines et de l'*Azotobacter agilis* rappellent beaucoup plus l'aspect du corps central des Cyanophycées que celui d'un vrai noyau : ils n'ont pas de membrane, ne sont souvent pas parfaitement sphériques, peuvent pré-

senter des angles ou des parties aplaties. Il nous semble donc très vraisemblable d'admettre que les Coccacées possèdent un corps central analogue à celui des Cyanophycées.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur le métabolisme de l'azote d'un microorganisme*. Note de M. **William Henri Schopfer**, transmise par M. Marin Molliard.

On ne possède encore aucune donnée sur le métabolisme de l'azote de *Phycomyces*: son étude est facilitée par le fait que nous pouvons cultiver ce champignon sur un milieu synthétique, en présence de la dose requise de facteur de croissance (vitamine Bl cristallisée). Nous savons qu'il existe, pour chaque dose d'asparagine comprise entre 0,1 et 4 pour 1000, une dose optimale de vitamine, conditionnant la récolte la plus élevée; au delà de cette quantité limite, toute adjonction nouvelle de facteur de croissance reste sans effet. Dans une fiole conique contenant 25^{cm^3} de milieu avec 1^g pour 1000 d'asparagine, c'est avec 0,5 γ de vitamine Bl que la récolte maximum est obtenue. Avec une teneur en asparagine plus faible, la dose optimale de vitamine est abaissée. Avec tous les taux utilisés d'asparagine, le rapport vitamine/poids récolte, mesuré au moment où la culture a atteint son développement maximum (celui qui est possible avec une quantité donnée de vitamine), est relativement constant. Les relations qui semblent exister entre l'action de l'asparagine et celle du facteur Bl nous ont incité à rechercher s'il n'était pas possible de retrouver ces rapports sous une autre forme en déterminant les teneurs en azote des thalles à divers stades de développement, celui-ci étant fonction de la dose de facteur de croissance.

Les cultures sont faites en présence d'un excès de glucose (8 pour 100), et de 1 pour 1000 d'asparagine. Une fiole conique contient 25^{mg} d'asparagine, soit $4^{mg},66$ d'azote. Les analyses (kjeldahl et microkjeldahl) sont effectuées sur des cultures séparées; celles-ci sont âgées de 12 jours.

Résultats obtenus.

Vit. B1 (γ)	0,01.	0,02.	0,06.	0,1.	0,2.	0,4.	0,8.	1,6.
Récolte (mg)	8,5	11,5	21,5	30	50	83	75	79,5
Azote thalle (mg)	0,455	0,799	1,219	1,709	2,263	2,816	2,991	3,043
Azote thalle (%)	(5,35)	(6,95)	(5,67)	(5,7)	(4,53)	(3,39)	(3,99)	(3,83)
Azote culture restant (mg)	4,175	3,895	3,116	2,907	2,298	1,786	1,485	1,373
Total (mg)	4,630	4,694	4,385	4,616	4,561	4,602	4,476	4,416
Erreur (mg)	0,030	0,034	0,275	0,044	0,099	0,058	0,184	0,244
Erreur (%)	−0,64	+0,73	−5,90	−0,94	−2,12	−1,24	−3,95	−5,24

Des recherches faites en fonction du temps de culture, avec chaque dose de vitamine, nous ont convaincu de la constance des taux indiqués dans le tableau et de leur validité; ils ne se modifient que très peu lorsque la durée de culture dépasse 12 jours.

Nous constatons que, dans ces conditions de culture, la dose de vitamine optimale est bien de 0,5 γ environ. Lorsque le développement maximum, correspond à la dose de facteur de croissance présente est atteint, le taux d'azote est le plus bas de toute la série.

Des expériences effectuées avec d'autres sources d'azote : peptones diverses, urée, ammoniaque, sulfate d'ammoniaque, glycocolle, *d-l*-alanine, *d-l*-valine, nous ont fourni des résultats analogues; la teneur en azote de 7 p. 100 (avec 0,01 γ de facteur B1), à 3 p. 100 (avec 0,5 γ de B1). Nous constatons donc : 1° que le taux d'azote baisse régulièrement jusqu'à obtention de la culture maximum pouvant être produite en présence d'une dose donnée de facteur de croissance; 2° que, soit par suite d'une absorption incomplète de l'asparagine, soit par suite d'une production de substance azotée sous l'influence du champignon, le milieu est loin d'être épuisé en azote, même dans le cas d'une culture au maximum de son développement; 3° qu'à partir du moment où la culture cesse d'augmenter de poids, la teneur en azote reste relativement constante; 4° que la diminution du taux d'azote va de pair avec l'émersion croissante du thalle émergé et la production de chitine qui représente une bonne partie du poids sec de la culture; 5° que chaque stade du développement, conditionné par une dose précise et différente de vitamine, est caractérisé par une teneur différente en azote.

On pourrait expliquer partiellement cette diminution du taux d'azote par une protéolyse croissante qui serait indépendante de l'âge de la culture, mais liée à son développement et, par conséquent, à la dose de facteur de croissance qui la conditionne.

Avec une teneur en vitamine trop faible, inférieure à celle qui, en présence d'une dose donnée d'asparagine, conditionne le développement maximum, la protéolyse semble comme bloquée et ne dépasse pas un certain stade.

L'azote atmosphérique ne joue aucun rôle; le bilan établi permet, aux erreurs d'expérience près, de retrouver la totalité de l'azote initial.

Ces conclusions sont valables pour des expériences dans lesquelles la teneur en glucide ne descend pas au-dessous de 1 à 1,2 p. 100.

BOTANIQUE. — *La germination des graines de l'Orobanche de la Fève.* Note [1] de M. **Charles Chabrolin**, présentée par M. Louis Blaringhem.

J'ai signalé [2] que les graines de l'*Orobanche speciosa* germaient dans le sable, en l'absence de toute racine, en très faible proportion (1 pour 10000 environ). Les essais poursuivis dans les mêmes conditions, d'octobre 1935 à juin 1936, ont montré que de telles germinations ne s'observent qu'au printemps. Dans les semis effectués en plein air d'octobre à mars, aucune germination ne s'observe, bien que les graines utilisées soient physiologiquement mûres (elles germent à 95 pour 100 au moins au voisinage d'une racine de Fève). Dans les pots mis en place en plein air du 10 mars au 6 juin, les graines du même lot que celui qui a servi à tous les essais précédents ont germé comme dans les essais effectués à la même époque de l'année 1935 (*loc. cit.*) (de 1 à 15 graines germées par pot, en moyenne 5 graines soit 1 pour 15000 environ). La germination des graines d'Orobanche en dehors de l'action des racines de la plante-hôte est donc maintenant connue pour l'*Orobanche speciosa*, pour l'*Orobanche gracilis* [3] et pour l'*Orobanche ramosa* (Pinevitch, 1934). Dans l'état actuel de nos connaissances, la périodicité de la germination observée avec l'*Orobanche speciosa* ne peut être expliquée.

Les racines des plantes qui font germer les graines de l'Orobanche de la Fève laissent exsuder une substance que l'on peut entraîner par l'eau et qui

---

(1) Séance du 6 juillet 1936.

(2) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 2275.

(3) Capelleti, *N. Giorn. Bot. Ital.*, **41**, 1934, p. 441-443, et *An. d. R. Acad. di Agric. di Torino*, **78**, 1935, p. 10.

provoque la germination des graines de l'Orobanche en l'absence de toute racine. On le démontre en cultivant un certain nombre de plantules d'*Astragalus bæticus*, l'une des espèces dont les racines font le mieux germer les graines de l'*Orobanche speciosa*, dans une petite quantité de sable bien lavé, en pot. On arrose tous les jours le sable avec une petite quantité d'eau, afin de recueillir quelques centimètres cubes de liquide à la partie inférieure du pot. Cette eau de lessivage du sable est versée jour par jour sur un pot de sable renfermant des graines d'Orobanche entre deux feuilles de papier de buvard. Parallèlement, un pot témoin est arrosé de même avec de l'eau ordinaire. Après 20 jours, le pot témoin n'a montré aucune graine germée. Il y en avait 24 dans le pot arrosé avec l'eau de lessivage du sable, soit 1 pour 1000 environ. Ce résultat a été confirmé par un autre essai semblable. La substance qui provoque la germination des graines de l'Orobanche de la Fève diffuse donc autour des racines de certaines plantes et peut être entraînée par l'eau.

Des graines d'Orobanche placées directement dans le sable où s'étaient développées des plantules *d'Astragalus bæticus* n'ont par contre pas germé. Cette expérience laisse supposer que la substance active disparaît rapidement, dans les conditions non aseptiques de ces essais.

Des extraits aqueux de racines ou de feuilles, bouillis ou non, se sont montrés inactifs. Nous n'avons pas obtenu, avec l'Orobanche de la Fève, les résultats que Bartsinsky (1934) obtient avec l'*Orobanche cumana* du Tournesol.

BOTANIQUE. — *Sur les plantules des Angiospermes, des Fougères et des Lycopodes.* Note (¹) de M. **Paul Bertrand**, présentée par M. Louis Blaringhem.

L'ontogénie comparée des plantules des végétaux vasculaires offre un intérêt exceptionnel. Si l'on étudie attentivement une plantule de Lupin (Paul Becquerel, 1913), une plantule d'*Asplenium Klotschi* (G. Chauveaud, 1911), une plantule de *Lycopodium phlegmaria* (Treub, 1885, Pl. XXVI), on peut déduire de leur organisation que ces 3 espèces sont issues directement de formes analogues aux Rhyniales du Dévonien et *ont par conséquent évolué d'une manière complètement indépendante*.

(¹) Séance du 6 juillet 1936.

L'organisation des jeunes plantules d'Angiospermes, de Fougères ou de Lycopodes existe sans doute depuis plusieurs millions d'années, mais ce que nous voulons souligner aujourd'hui, c'est qu'elle est toujours efficace (*efficient*). A tous les moments du développement, elle satisfait à tous les besoins de l'organisme par les procédés les plus simples, les plus sûrs et les plus rapides.

I. Angiospermes. — G. Chauveaud et ses élèves ont montré que l'ontogénie des plantules présente une uniformité remarquable. Les phases du développement sont les mêmes dans tous les groupes, avec, il est vrai, quelques variantes, faciles à expliquer par des considérations biologiques appropriées, d'où l'on peut conclure que :

1° La *structure rhyniale* est représentée par la première trachée, qui s'allonge dorsalement dans le plan médian de chaque cotylédon. Plus tard, on trouve chez les Angiospermes seulement deux types d'organisation : *la structure feuille* et *la structure racine*.

2° La structure feuille est tout entière d'origine secondaire. Il n'y a pas de structure primaire dans la tige ni dans les pétioles, sauf la première trachée de chaque faisceau.

3° Au début de la germination, la structure racine apparaît la première parce que la jeune plante doit boire pour digérer les réserves nutritives de la graine.

4° La structure feuille est beaucoup plus tardive; elle apparaît seulement quand les cotylédons commencent à verdir, ou quand la première feuille s'épanouit.

5° Au cours du développement, l'axe hypocotylé supporte un accroissement diamétral et longitudinal formidable. Ce qui est merveilleux, c'est que, malgré des positions relatives aussi défavorables que possible, il y a à tout moment continuité parfaite entre les éléments conducteurs actifs de l'appareil absorbant et ceux des cotylédons (Maurice Lenoir, 1920). L'axe hypocotylé est véritablement le champ de la lutte pour la vie que le jeune embryon doit soutenir. Les tissus transitoires sacrifiés (écrasés ou résorbés) sont les témoins de l'énergie dépensée.

6° La tige commence seulement avec le développement de la gemmule. C'est pourquoi il n'y a pas trace de structure racine dans la tige.

7° Entre les Rhyniales du Dévonien et les Angiospermes du Crétacé inférieur, il y a une lacune. Les Caytoniales de H. H. Thomas seraient-elles un rameau (*offshoot*), détaché du *fil invisible* qui relie les premières aux secondes ?

II. Fougères et lycopodes. — 1° *Stade juvénile.* — Le suspenseur des Fougères et des Lycopodes, quand il existe, représente, comme celui des Phanérogames, un stade juvénile filamenteux. (Bower 1908, W.-H. Lang, 1914). Un stade analogue existait aussi très probablement chez les Rhyniales.

2° Chez les plantules de Fougères et de Lycopodes pourvues seulement de leur première feuille (cotylédon), la structure rhyniale est représentée par le cordon trachéen qui va de la racine au cotylédon et sans doute aussi par celui qui va de cette même racine au pied. (Chauveaud, 1911, p. 193, *fig.* 39).

Conclusions. — La notion de *conservation des stades juvéniles* est fondamentale. Elle m'a été suggérée par L. Blaringhem. Elle seule permet d'expliquer l'apparition soudaine des Angiospermes et des Mammifères. Les premières sont sans doute issues directement d'Algues unicellulaires, mais sont passées par un stade juvénile filamenteux. Les seconds seraient passés par un stade larvaire analogue à celui des petites anguilles, nées dans la profondeur des mers. La notion *d'homoplasie* est également d'une importance capitale : elle explique pourquoi des multitudes d'êtres réalisent la même organisation générale (Massart, 1921, p. 242). De la mer, le grand réservoir de matière vivante, sont sortis tous les êtres vivants qui peuplent la surface des continents.

PHYSIOLOGIE. — *Action comparée de l'insuline et du principe hypoglycémiant du jéjunum chez le chien dépancréaté.* Note de MM. **Francis Rathery**, **André Choay** et **Pierre de Traverse**, présentée par M. Alexandre Desgrez.

Ayant pu isoler de la muqueuse jéjunale du bœuf, sous forme de poudre blanche soluble dans l'eau, un principe fortement hypoglycémiant pour le lapin normal ([1]), nous avons comparé les effets respectifs de ce principe jéjunal et de l'insuline sur le chien dépancréaté.

Nous utilisions un même chien à jeun auquel nous injections, le premier jour, le principe hypoglycémiant et, le deuxième jour, l'insuline. En nous basant sur les résultats obtenus sur le lapin, nous avions pu titrer l'activité

([1]) *Comptes rendus*, séance du 8 juin 1936.

du principe jéjunal et nous injections le même nombre d'unités dans les deux cas.

Nous rapporterons deux séries d'expériences.

Chien Rob. — 4kg900, dépancréaté le 16 mai.

Épreuve avec le principe jéjunal. — Le 26 mai étant à jeun depuis 12 heures, il présente une glycosurie de 42g,42 par litre et une glycémie de 4g,41. On lui injecte dans le muscle 0g,05 d'extrait jéjunal dissous dans 10cm³ de solution de PO^4NaH^2 à 5 pour 100.

Glycémie avant l'injection.	1/2 heure après.	1 heure après.	2 heures après.	3 heures après.	4 heures après.	6 heures après.
4,41	3,52	3,08	2,19	1,61	1,13	0,51

Épreuve avec l'insuline. — Le 27 mai, étant à jeun depuis 12 heures, le chien présente une glycosurie de 40g par litre et une glycémie de 3,83. On lui fait une injection intra-musculaire de 10 unités d'insuline :

Glycémie avant l'injection.	1/2 heure après.	1 heure après.	2 heures après.	3 heures après.	4 heures après.	6 heures après.
3,83	3,63	3,25	2,05	1,26	0,95	0,61

La comparaison des deux résultats montre que l'effet hypoglycémiant du principe jéjunal est très sensiblement identique à celui de l'insuline.

En 6 heures, avec le principe jéjunal, la glycémie tombe de 4.40 à 0,51 soit de 3,49. Avec l'insuline, la glycémie s'abaisse de 3,83 à 0,61, soit de 3,22.

Deuxième expérience. — Un autre chien Flav. de 6kg,700 est dépancréaté le 28 mai.

Épreuve avec le principe jéjunal. — Le 2 juin, après 12 heures de jeûne, la glycosurie est de 56g la glycémie de 3,38. On pratique une injection intramusculaire de 0g,05 d'extrait jéjunal dissous dans 10cm³ de solution de PO^4NaH^2 à 5 pour 100.

Glycémie avant l'injection.	1 heure après.	2 heures après.	3 heures après.	4 heures après.	5 heures après.	6 heures après.
3,38	2,52	1,88	1,55	1,09	0,80	0,67

Épreuve de l'insuline. — Le lendemain 3 juin, le chien à jeun depuis 12 heures présente une glycosurie de 5g,07 et une glycémie de 2,72.

On pratique une injection intramusculaire de 10 unités d'insuline.

Glycémie avant l'injection.	1 heure après.	2 heures après.	3 heures après.	4 heures après.	5 heures après.	6 heures après.
2,72	1,52	0,49	0,49	0,73	0,83	0,53

Le lendemain matin la glycémie est de 2,78 et la glycosurie de 18,36.

Si nous comparons les deux résultats, nous retrouvons une même chute progressive, plus régulière et moins brutale avec le principe jéjunal qu'avec l'insuline. Au bout de 2 heures, la chute glycémique avec le principe jéjunal est de 1,50 et avec l'insuline de 2,25. Mais, si l'on calcule la chute glycémique globale au bout de 6 heures, elle est avec le principe jéjunal de 2,71, avec l'insuline de 2,19.

De plus, on peut remarquer qu'au bout d'un même temps, le lendemain matin, avec le principe jéjunal la glycosurie est de 5^g au lieu de 56^g et la glycémie de 2,72 au lieu de 3,38.

Par contre, avec l'insuline la glycosurie est remontée à 18^g au lieu de 5^g et la glycémie est de 2,78 au lieu de 2,72.

Conclusions. — Chez le chien dépancréaté, le principe jéjunal hypoglycémiant détermine une chute progressive et profonde de la glycémie; si nous comparons, chez le même animal, les effets de doses équivalentes de principe hypoglycémiant et d'insuline, nous constatons que, dans leur ensemble, si les résultats sont assez sensiblement équivalents, ils diffèrent cependant sur certains points.

La chute avec l'insuline paraît plus rapide, mais la dénivellation globale est moins forte. De plus, si l'on examine les effets tardifs sur la glycémie et la glycosurie, l'action du principe jéjunal paraît plus prolongée.

Nous devons remarquer que l'extrait jéjunal employé est plus chargé d'impuretés que l'insuline à laquelle nous nous sommes adressés et peut-être ces impuretés jouent-elles un rôle dans l'allure générale des courbes.

PHARMACOLOGIE. — *Sur une nouvelle méthode de mise en évidence du pouvoir sympathicolytique.* Note [1] de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Paul Portier.

Ayant montré précédemment que, contrairement aux sympathicolytiques vrais du type yohimbine qui inversent l'hypertension produite par

(1) Séance du 6 juillet 1936.

les doses moyennes d'adrénaline et augmentent l'hypotension provoquée par les doses faibles du dérivé éthylaminé correspondant à l'adrénaline [1], certaines substances comme la bulbocapnine [2] et la boldine [3] suppriment presque complètement l'une et l'autre de ces actions, nous avons admis que les substances du premier groupe atteignent presque exclusivement les vasoconstricteurs adrénalino-sensibles et n'ont par conséquent que très peu d'effet sur les vasodilatateurs adrénalino-sensibles alors que celles du second groupe paralysent presque également ceux-ci et ceux-là.

Ayant prouvé d'autre part que l'adrénaline et le dérivé éthylaminé correspondant ont le même mécanisme d'action mais que, proportionnellement aux effets sur les vasoconstricteurs, celle-ci agit plus fortement sur les vasodilatateurs adrénalino-sensibles que celle-là, nous avons pensé que les substances sympathicolytiques qui ne peuvent transformer en hypotension l'action hypertensive de l'adrénaline doivent être capables d'inverser les effets hypertenseurs du dérivé éthylaminé correspondant. Les expériences que nous avons pu pratiquer témoignent de l'exactitude de notre hypothèse.

C'est ainsi que, chez un chien de 12^{kg}, anesthésié par le chloralose, bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle, l'injection de 0^{mg},5 de dioxyphényléthanoléthylamine qui, initialement, avait élevé la pression carotidienne de 118 à 300^{mm} de Hg et avait provoqué une forte vasoconstriction rénale (*fig.* I), ne produisit plus, après qu'on eut soumis l'animal à l'action de 50^{mg} de bulbocapnine par kilogramme, que de l'hypotension amenant la dite pression de 133 à 67^{mm} de Hg et s'accompagnant seulement d'une diminution passive du volume du rein (*fig.* II). Chez l'animal ainsi bulbocapninisé, l'adrénaline, à une dose qui, au début de l'expérience, s'était montrée fortement hypertensive et vasoconstrictive rénale, ne produisit plus, d'une part, qu'une très faible hausse de la pression carotidienne amenant celle-ci de 73 à 101^{mm} de Hg, d'autre part, que de la dilatation passive du volume du rein (*fig.* III).

Le dérivé éthylaminé correspondant à l'adrénaline permet donc au pharmacologiste de mettre en évidence l'activité sympathicolytique des sub-

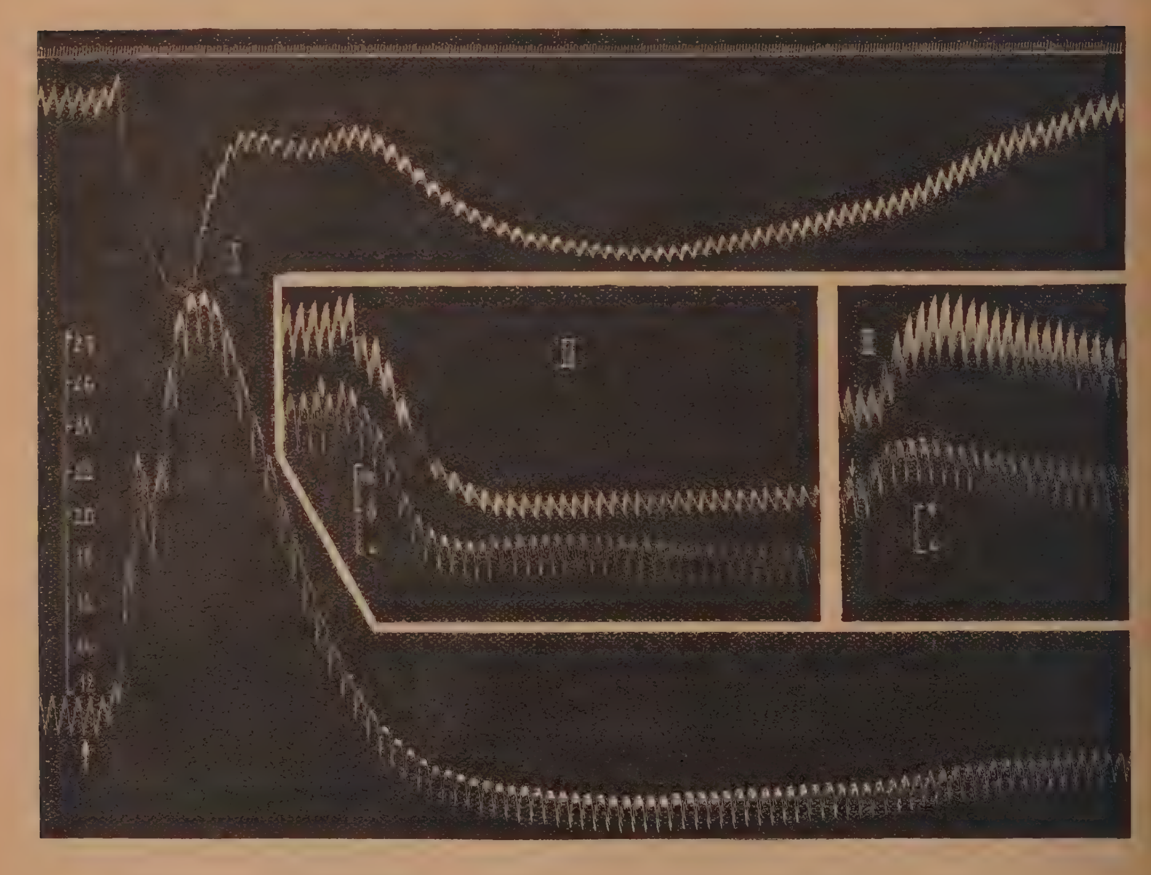
---

(1) *Arch. internat. de Pharmacodynamie*, **43**, 1932, p. 319.

(2) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 357.

(3) *Comptes rendus Soc. Biol.*, **121**, 1936, p. 431.

stances qui, parce que, beaucoup plus fortement que les sympathicolytiques vrais, elles diminuent l'excitabilité des vasodilatateurs adrénalino-



Expérience du 4 décembre 1935. — Chien de 12^{kg}, anesthésié par le chloralose (12^{cg} par kg.), bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. Ligne supérieure : temps en secondes. En I, II et III, en haut : variations du volume du rein enregistrées par l'oncographe d'Hallion et Comte par nous modifié ; en bas : modifications de la pression carotidienne enregistrées au moyen du manomètre à mercure. Aux points marqués par les flèches, on a injecté dans la saphène, en I et II : $0^{mg},5$ de dioxyphényléthanoléthylamine hydrochlorique en solution dans $0^{cm^3},5$ de soluté physiologique de chlorure de sodium ; en III : $0^{mg},005$ d'adrénaline dissous dans $0^{cm^3},5$ de ce même soluté. Entre la fin de I et le début de II, l'animal a reçu, en cinq injections intraveineuses successives, 600^{mg} de bulbocapnine hydrochlorique pure de Merck. Tracés réduits de 35 pour 100.

sensibles, ne peuvent inverser l'hypertension produite par les doses moyennes d'adrénaline dont l'action sur les vasodilatateurs est relativement beaucoup plus faible.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'utilisation de l'acide salicylique comme aliment énergétique par les Azotobacter du sol.* Note de MM. **Gustave Guittonneau** et **René Chevalier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'important problème de l'utilisation des composés aromatiques ternaires par les microbes fixateurs d'azote du sol a été récemment posé par Winogradsky [1]. Mais, tandis que les benzoates se sont révélés, dès les premières recherches, comme d'excellents aliments énergétiques pour les Azotobacter, il n'en a pas été de même des corps à fonctions phénoliques, dont le cas méritait, d'après Winogradsky lui-même, d'être examiné de plus près. Notre attention a été particulièrement retenue par les acides oxybenzoïques et nous avons tout d'abord démontré que le salicylate (ortho-oxybenzoate) de sodium est, sous certaines conditions de doses, un bon aliment pour beaucoup de souches d'Azotobacter du sol.

1° *Comportement des Azotobacter du sol sur milieux électifs au salicylate de sodium.* — Les milieux électifs adoptés ont été les plaques de silicogel pour fixateurs d'azote de Winogradsky [2] ne renfermant comme source de carbone organique que des doses variables de salicylate de sodium. Une plaque mannitée servait de référence dans chaque essai.

Les terres retenues pour l'étude ont été choisies de qualités culturales variées dans diverses régions françaises. Sous des indices numériques qui les rangent dans l'ordre décroissant de leur fertilité, on les a désignées par les lettres J ou C suivant qu'elles proviennent de jardins ou de champs cultivés. Une centaine de grains (grosseur d'un grain de chenevis ou de millet) de chacune d'elles servaient à l'ensemencement d'une plaque de 20^{cm} de diamètre (200^{cm^3} de silicogel).

Le tableau suivant indique le pourcentage de grains fertiles c'est-à-dire ayant, plus ou moins vite, donné naissance à des colonies d'Azotobacter, au cours d'une incubation d'épreuve de 15 jours à 30°.

---

(1) *Ann. Inst. Pasteur*, 48, 1932, p. 116.

(2) *Ann. Inst. Pasteur*, 40, 1926, p. 455.

Matière énergétique (grammes pour 1 plaque).		Nombre de grains fertiles pour 100 grains ensemencés.					
		J_1.	J_2.	J_3.	C_1.	C_2.	C_3.
Salicylate de sodium.	1,5	6	3	–	0	0	0
»	1	39	5	–	2	0	1
»	0,500	66	62	1	25	13	2
»	0,250	86	75	2	53	30	1
»	0,125	82	54	2	48	44	9
Mannite	2	100	100	45	100	96	48

On voit que : 1° si certaines terres à Azotobacter (C^3 et J^3) ne renfermaient que peu de souches actives vis-à-vis de l'acide salicylique, nos sols très fertiles en renfermaient au contraire un nombre important (J^1, J^2, C^1, C^2); 2° dans ces derniers sols, l'action activante du salicylate sur les Azotobacter a été d'autant plus générale, et plus comparable à celle de la mannite, que les doses employées étaient plus faibles. Ajoutons que, sur les plaques très pauvres en salicylate (0^g,125 et au-dessous), les colonies d'Azotobacter, insuffisamment nourries, restaient trop petites pour être facilement et exactement dénombrées.

De l'ensemble des résultats précédents, on peut finalement dégager la notion que les différentes souches ou races d'Azotobacter des sols semblent inégalement adaptées à l'attaque et à l'utilisation du salicylate.

2° *Réactions des Azotobacter du sol à un apport de salicylate dans le milieu naturel.* — Suivant les principes de la méthode directe (Winogradsky) nous avons étudié les réactions biologiques de nos terres types à des apports de salicylate.

Les examens microscopiques nous ont permis de discerner dans les terres J^1 et C^1, après apports de salicylate, un certain accroissement du nombre et de l'importance des colonies de coccus moyens (diamètre de 1^μ à 1^μ,5) de la florule autochtone. Mais les résultats obtenus dans cette voie étaient loin d'avoir toute la netteté désirable. Par contre, nous avons obtenu de belles colonies d'Azotobacter sur plaques de terres (J^1 et C^1), moulées après humidification convenable et incorporation de 0,1 à 0,2 pour 100 de salicylate de sodium. C'est ainsi que, sur une plaque de 4^{cm} de diamètre préparée avec la terre J^1 salicylatée à 0,12 pour 100, nous avons pu compter 56 colonies d'Azotobacter après 4 jours d'incubation en chambre humide à 30°.

3° *Attaque directe du salicylate par une souche d'Azotobacter en culture pure.* — Pour démontrer que dans les essais précédents les fixateurs aérobies avaient pu utiliser directement le salicylate sans le secours d'aucune bactérie spécifique des phénols, il était nécessaire d'avoir recours aux cultures pures.

Une souche d'Azotobacter, isolée de la terre C', a été cultivée à l'état de pureté, en couche mince, dans 50^{cm^3} d'une solution nutritive renfermant les éléments minéraux habituels et 2,5 pour 1000 de salicylate de sodium. A l'étuve à 30°, la totalité de l'acide salicylique du milieu a disparu en 20 jours (réaction au perchlorure de fer); on a noté une alcalinisation très nette du milieu (résidu Na de l'attaque) en même temps qu'une fixation d'azote correspondant à 7^{mg} pour 1^{g} d'acide salicylique disparu.

La même souche, largement ensemencée sur plaques de silicogel de 20^{cm}, y faisait disparaître, à la même température, $0^{g},5$ de salicylate en 4 jours. Le rendement de la fixation d'azote rapporté à la matière énergétique consommée (acide salicylique) était alors de 0,75 pour 100, chiffre voisin de la valeur 1 pour 100 souvent trouvée pour les cultures d'Azotobacter sur plaques mannitées.

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur une dissociation du staphylocoque.* Note [1] de MM. **Anthelme Rochaix** et **Pierre Rivollier**, présentée par M. Hyacinthe Vincent.

Nous avons obtenu une dissociation du staphylocoque qui, outre l'intérêt propre du phénomène, nous a paru présenter des conséquences intéressantes à divers points de vue.

Technique. — En cultivant des staphylocoques dorés en bouillon T (Truche, Cramer et Cotoni), on obtient au bout d'un certain nombre de générations, des cultures constituées par de petits grumeaux, nageant dans un liquide plus ou moins clair. Une ou deux gouttes de ces cultures grumeleuses ensemencées, après dilution par étalement sur gélose ordinaire, en boîtes de Petri, donnent, au bout de 24 heures d'étuve, des colonies de deux types :

1° Les unes petites, opaques et présentant un pigment jaune plus ou moins foncé ou doré (type A);

---

(1) Séance du 6 juillet 1936.

2° Les autres plus grandes, très blanches et comme porcelainées (type B).

En partant de colonies bien séparées et en recommençant l'opération précédente, un certain nombre de fois, on arrive à une dissociation complète des deux types et à une culture pure, tout au moins en apparence, de chacun d'eux.

Les staphylocoques du type A donnent, dans les cultures, des grumeaux nageant dans un liquide clair et se déposant rapidement au fond du tube.

Ceux du type B donnent des cultures très homogènes, avec léger voile à la surface et petit dépôt blanc dans le fond du tube.

Pour fixer les deux types, on repique le type A en milieu T et le type B en eau ou bouillon peptoné ordinaire. On arrive ainsi, au bout d'un nombre variable de repiquages, mais toujours considérables, à obtenir les deux variétés, avec un caractère de stabilité assez grand.

Caractères différentiels des types A *et* B. — Nous avons signalé les caractères différentiels macroscopiques des cultures et des colonies. Au point de vue microscopique et des caractères de coloration, on n'observe aucune différence.

Les deux types peuvent liquéfier la gélatine, mais le type A a une action protéolytique très marquée. Au point de vue de la fermentation des glucides et des glucosides (nous en avons étudié 24) : pas de différence.

Par contre, le type A a une action hémolytique souvent totale, toujours très accusée; le type B n'a qu'une action nulle ou véritablement insignifiante.

Quant à l'agglutination par les sérums de lapins normaux, ou les immunsérums provenant soit du type A, soit du type B, il se produit une agglutination spontanée (tubes témoins) qui ne permet guère d'apporter des précisions, mais il semble que les immunsérums préparés avec le type A favorisent la mise en agglutination des souches de ce même type.

L'agglutination par la trypaflavine avait permis à Sabatucci d'obtenir deux types de dissociation. Il n'y a pas de différence entre nos deux types vis-à-vis de cette réaction.

D'autre part, appliquée aux six souches originelles dont nous avons obtenu nos types de dissociation, la méthode de Sabatucci aurait abouti à la production de trois souches S et de trois souches R. La dissociation que nous avons obtenue est donc absolument différente de celle de Sabatucci.

L'agglutination non spécifique par la chaleur ne nous a donné, en ce qui concerne le staphylocoque, que des résultats négatifs.

Phénomène de réversibilité. — Il est possible de passer d'un type à l'autre,

mais alors qu'on peut transformer facilement un type A en type B (deux à trois repiquages suffisent), il faut, au contraire, pour passer de B à A un nombre considérable (une trentaine) de repiquages en bouillon T. Mais tous les caractères de chaque type n'évoluent pas en même temps au cours de la réversibilité et il est difficile d'obtenir des types paraissant purs.

Pouvoirs pathogène et antigène. — A ces deux points de vue, la différence entre nos deux types est très nette. Le type A se montre beaucoup plus pathogène que le type B. Dans certaines de nos expériences sur le lapin, le type B n'a pas tué, à la même dose, cet animal qui mourait en 36 heures, à la suite de l'injection du type A.

Quant à la valeur antigène, elle est plus grande pour le type A que pour le type B. Des lapins vaccinés (cinq injections) avec des staphylocoques du type A et avec des staphylocoques du type B, étaient inoculés, avec une dose rapidement mortelle pour les témoins, par voie intraveineuse. Les lapins vaccinés avec le type B sont toujours morts assez rapidement, ceux vaccinés avec le type A survivaient ou ne mouraient qu'à une échéance plus longue.

Conclusions — 1° Le type A, grumeleux en bouillon T est seul à donner des colonies présentant un pigment jaune doré alors que le type B en est totalement dépourvu. Ce fait intéressant paraît résoudre la question si longtemps controversée de la nature (variétés ou espèces) des staphylocoques jaunes dorés et des staphylocoques blancs. Il paraît s'agir pour les staphylocoques *flavus*, *aureus* et *cereus-albus*, de *types de dissociation* qui se produiraient spontanément *in vivo* comme *in vitro*, dans des conditions à déterminer.

2° Le type A a une valeur antigène supérieure à celle du type B. On aurait donc avantage à obtenir et à utiliser des types A pour la préparation des vaccins antistaphylococciques.

3° Il est vraisemblable, mais le fait reste à vérifier, que le type A secrète une toxine plus active que le type B, étant donné son pouvoir pathogène plus élevé. Il semble qu'on pourrait tirer parti de ces faits au point de vue de la préparation de l'anatoxine staphylococcique.

La séance est levée à 15h40m.

A. Lx.

ERRATA.

—

(Séance du 15 juin 1936.)

Note de M. *V. Agafonoff*, Les sols-types de la Tunisie :

Page 2001, dans la tête du tableau, *au lieu de* $\frac{Al^2O^3 \text{ mol}}{Fe^2O^3 \text{ mol}}$, *lire* $\frac{SiO^2 \text{ comb. mol}}{Fe^2O^3 \text{ mol}}$.

(Séance du 22 juin 1936.)

Note de M. *B. Hostinsky*, Sur les mouvements qui dépendent du hasard :

Page 2031, ligne 5 en remontant, *lire* Markoff ne parle pas des mouvements; il n'introduit que des probabilités des phénomènes abstraits.